

(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
2021年11月4日(04.11.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/220786 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/20 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/015171
- (22) 国際出願日: 2021年4月12日(12.04.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-078530 2020年4月27日(27.04.2020) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.)
[JP/JP]; 〒5418566 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 上川 泰生 (KAMIKAWA, Hiroo);
〒6110021 京都府宇治市宇治樋ノ尻3-1-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 美濃部 亮太(MINOBE, Ryota); 〒6110021 京都府宇治市宇治樋ノ尻3-1-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 衞 宜行成 (NEGI, Yukinari); 〒6110021 京都府宇治市宇治樋ノ尻3-1-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAHO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREOF OR MOLDED ARTICLE HAVING PROTECTIVE LAYER FORMED ON SURFACE THEREOF

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物およびその成形体またはその表面に保護層が形成された成形体

(57) Abstract: The present invention provides a polyamide resin composition from which it is possible to obtain a molded article having sufficiently fine, metallic texture, glossiness, and design property. The present invention pertains to a polyamide resin composition that contains 100 parts by mass of a polyamide resin (A) and 0.05-9 parts by mass of a metallic pigment (B). A molded article including the polyamide resin composition exhibits specific multi-angle optical characteristics regarding predetermined (L*-15), (L*15), (L*25), (L*45), (L*75), (L*110), (L*MAX), and (L*MIN).

(57) 要約: 本発明は、十分に良好なメタリック感、光沢感および意匠性を有する成形体を得ることができるポリアミド樹脂組成物を提供する。本発明は、ポリアミド樹脂(A)100質量部およびメタリック顔料(B)0.05~9質量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂組成物を含む成形体が、所定の(L*-15)、(L*15)、(L*25)、(L*45)、(L*75)、(L*110)、(L*MAX)および(L*MIN)について、特定の多角度光学特性を示すポリアミド樹脂組成物に関する。

WO 2021/220786 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド樹脂組成物およびその成形体またはその表面に保護層が形成された成形体

技術分野

[0001] 本発明は、メタリック感、光沢感および意匠性に優れた成形体を得ることができるポリアミド樹脂組成物およびその成形体またはその成形体表面に保護層が形成された成形体に関する。

背景技術

[0002] 自動車のエンジンカバーや家電製品等の内外装カバーには、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂からなる成形体が、一般的に用いられている。このような成形体の外観には、鋼やアルミニウム合金のようなメタリック感のある色調が要求される場合がある。

[0003] メタリック感のある色調を得るためには、従来、成形体の表面に、アルミニウム等の金属粉を含有する塗料を塗装する、いわゆるメタリック塗装がおこなわれたり、めっき処理がおこなわれている。しかしながら、メタリック塗装やメッキ処理は、有機溶剤を用いるために、作業環境面で問題があり、また、生産性に劣り、コストが高くなるという問題がある。

[0004] メタリック成形体の製造に用いる樹脂組成物としては、例えば、特許文献1に、ポリアミド樹脂と層状珪酸塩とメタリック色を発現する粒子を配合してなるポリアミド樹脂組成物が開示されている。また例えば、特許文献2には、ポリアミド樹脂と金属フレークとを含有して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

[0005] 特許文献1：国際公開第99／013006号パンフレット

特許文献2：特表2001-509524号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1、2 に記載されたポリアミド樹脂組成物から得られた成形体は、十分なメタリック感および光沢感が得られなかったり、かつ／または塗装品やめっき処理品に比べて表面に凝集物が存在し易く意匠性に劣っていたりするという問題があった。また耐擦傷性についても、傷により表面が荒れやすく、光沢感が劣化するという問題があった。さらに耐候性についても、長期間使用すると紫外線等により光沢感が変化するという問題があった。

[0007] 本発明は、十分に良好なメタリック感、光沢感および意匠性を有する成形体を得ることができるポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0008] 本発明はまた、さらにその成形体表面に保護層を形成させることにより、十分に良好なメタリック感、光沢感および意匠性を保持したままに、耐擦傷性および耐候性も付与された成形体を得ることができるポリアミド樹脂組成物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

[0009] 本発明者らは、このような課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド樹脂とメタリック顔料とを特定の比率で特定の条件により混練することで、十分に良好なメタリック感、光沢感および意匠性を有する成形体を得ることができるポリアミド樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

[0010] 本発明者らはさらに、当該ポリアミド樹脂組成物からなる成形体の表面に保護層を形成することにより、十分に良好なメタリック感、光沢感および意匠性を保持しながら、耐擦傷性および耐候性を付与できることを見出し、本発明に到達した。

[0011] すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

<1> ポリアミド樹脂 (A) 100 質量部およびメタリック顔料 (B) 0.05~9 質量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、

該ポリアミド樹脂組成物を含む成形体が、該成形体表面の法線に対して入射角度 -45° として、得られた正反射の角度から受光角度を -15° 、 15° 、 25° 、 45° 、 75° 、 110° として、 L^* 値（D65光源／視野角 2° ）を測定したときのそれぞれの L^* 値を、 (L^*-15) 、 (L^*15) 、 (L^*25) 、 (L^*45) 、 (L^*75) 、 (L^*110) とし、その各 L^* 値のうち、最大の L^* 値を (L^*MAX) 、最小の L^* 値を (L^*MIN) としたとき、下記(A1)～(E1)の式を満たすことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

$$(A1) \quad ((L^*-15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.6$$

$$(B1) \quad ((L^*15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.5$$

$$(C1) \quad 0.8 \geq (L^*25)-(L^*MIN)/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.2$$

$$(D1) \quad 0.4 \geq ((L^*45)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.1$$

$$(E1) \quad 0.2 \geq ((L^*75)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN))$$

<2> 前記各 L^* 値が下記(A2)～(E2)の式を満たす、<1>に記載のポリアミド樹脂組成物。

$$(A2) \quad ((L^*-15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.7$$

$$(B2) \quad ((L^*15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.6$$

$$(C2) \quad 0.7 \geq ((L^*25)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.4$$

$$(D2) \quad 0.4 \geq ((L^*45)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.1$$

$$(E2) \quad 0.2 \geq ((L^*75)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN))$$

<3> さらに、ポリアミド樹脂(A)100質量部に対して、層状珪酸塩(C)を12質量部以下で含有する、<1>または<2>に記載のポリアミド樹脂組成物。

<4> 前記メタリック顔料(B)が、アルミニウムまたはパールマイカである、<1>～<3>いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<5> 前記層状珪酸塩(C)が、膨潤性フッ素雲母またはモンモリロナイトである、<1>～<4>いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<6> 前記メタリック顔料(B)の含有量が、ポリアミド樹脂(A)10

0質量部に対して、1質量部以上5質量部未満である、<1>~<5>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<7> 前記メタリック顔料（B）の平均粒子径が10~25 μmである、<1>~<6>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<8> 前記各L*値が下記（A3）~（E3）の式を満たし、

前記メタリック顔料（B）の含有量がポリアミド樹脂（A）100質量部に対して1~9質量部である、<1>~<7>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

$$(A3) \quad ((L*-15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.7$$

$$(B3) \quad ((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.6$$

$$(C3) \quad 0.68 \geq ((L*25)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.41$$

$$(D3) \quad 0.4 \geq ((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.11$$

$$(E3) \quad 0.2 \geq ((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

<9> 前記各L*値が下記（A4）~（E4）の式を満たし、

前記ポリアミド樹脂（A）がポリアミド6であり、

前記メタリック顔料（B）が平均粒子径10~25 μmのアルミニウムであり、その含有量がポリアミド樹脂（A）100質量部に対して1質量部以上5質量部未満であり、

前記層状珪酸塩（C）が膨潤性フッ素雲母であり、その含有量がポリアミド樹脂（A）100質量部に対して0~8質量部である、<1>~<7>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

$$(A4) \quad ((L*-15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.72$$

$$(B4) \quad ((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.62$$

$$(C4) \quad 0.67 \geq ((L*25)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.42$$

$$(D4) \quad 0.2 \geq ((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.12$$

$$(E4) \quad 0.06 \geq ((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

<10> ポリアミド樹脂（A）およびメタリック顔料（B）を二軸押出機により熔融混練する、ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

前記ポリアミド樹脂（A）を前記二軸押出機のトップフィーダより供給し、

前記メタリック顔料（B）を、前記ポリアミド樹脂（A）100質量部に対して0.05～9質量部の量で、前記二軸押出機のサイドフィーダより供給する、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

<11> 前記二軸押出機の押出方向において、前記トップフィーダから前記サイドフィーダまでの距離Xが、前記トップフィーダから吐出口までの距離をYとしたとき、 $0.25Y \sim 0.9Y$ である、<10>に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

<12> 前記二軸押出機のスクリー回転数が100～300rpmである、<10>または<11>に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

<13> 前記ポリアミド樹脂（A）を構成するモノマー成分の重合反応を、層状珪酸塩（C）の存在下でおこない、

前記ポリアミド樹脂組成物中の前記層状珪酸塩（C）の含有量が、ポリアミド樹脂（A）100質量部に対して、12質量部以下である、<10>～<12>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

<14> <1>～<9>いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を製造する、<10>～<13>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

<15> <10>～<14>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法により製造された、<1>～<9>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<16> <1>～<9>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形体。

<17> 前記成形体の表面に保護層を有する、<16>に記載の成形体。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、メタリック感、光沢感および意匠性が十分に良好な成形体を得ることができるポリアミド樹脂組成物を提供することができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物に、さらに層状珪酸塩を含有させることにより、得られる成形体の機械特性（例えば曲げ弾性率）を向上させることができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、自動車部品や電気・電子部品等に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のポリアミド樹脂組成物を製造するための二軸押出機の一列の概略断面図であって、サイドフィーダの位置を説明するための二軸押出機の概略断面図である。

[図2]本発明のポリアミド樹脂組成物からなる成形体の表面のL*の測定方法を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] [ポリアミド樹脂組成物]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂（A）とメタリック顔料（B）とを含有するものである。

[0015] 本発明のポリアミド樹脂組成物に用いるポリアミド樹脂（A）は特に限定されないが、例えば、ポリカプロアミド（ポリアミド6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンアジパミコポリマー（ポリアミド6／66）、ポリウンデカアミド（ポリアミド11）、ポリカプロアミド／ポリウンデカミドコポリマー（ポリアミド6／11）、ポリデカミド（ポリアミド12）、ポリカプロアミド／ポリドデカミドコポリマー（ポリアミド6／12）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド612）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ポリアミド116）、ポリデカチレンテレフタルアミド（ポリアミド10T）およびこれらの混合物、およびこれらの重合体が挙げられる。上記の中でも、機械特性が優れることから、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド612が好まし

く、ポリアミド6、ポリアミド612がより好ましい。得られる成形体のメタリック感、光沢感および意匠性のさらなる向上の観点から、ポリアミド6が最も好ましい。本発明は、ポリアミド樹脂組成物がアイオノマーなどのポリアミド以外のポリマーを含むことを妨げるものではないが、得られる成形体のメタリック感、光沢感および意匠性のさらなる向上の観点から、ポリアミド以外のポリマーを含まないことが好ましい。

[0016] ポリアミド樹脂組成物に含まれるポリマー成分におけるポリアミド樹脂(A)の含有割合は、得られる成形体のメタリック感、光沢感および意匠性のさらなる向上の観点から、65質量%以上とすることが好ましく、80質量%以上とすることがより好ましく、100質量%とすることがさらに好ましい。ポリマー成分とは、ポリアミド樹脂組成物に含まれる分子量1000以上のあらゆる有機化合物（特に高分子化合物）のことである。なお、本明細書中、ポリマー成分は後述のメタリック顔料(B)、層状珪酸塩(C)、耐擦傷剤ならびに可塑剤、滑剤、離型剤、耐候剤、紫外吸収剤、光安定剤、熱安定剤、帯電防止剤等の添加剤を含まないものとする。

[0017] ポリアミド樹脂(A)の分子量の指標である相対粘度は、特に制限されないが、96質量%濃硫酸を溶媒とし、温度25℃、濃度1g/dLの条件で測定した相対粘度が、得られる成形体のメタリック感および光沢感のさらなる向上ならびに成形体の成形性および耐擦傷性の向上の観点から、1.5～3.5であることが好ましく、1.7～3.2であることがより好ましく、1.9～3.0であることがさらに好ましい。

[0018] 本発明のポリアミド樹脂組成物には、得られる成形体のメタリック感および光沢感を向上させるため、メタリック顔料(B)を含有させることが必要である。

[0019] 本発明のポリアミド樹脂組成物に用いるメタリック顔料(B)は特に限定されないが、例えば、アルミニウム、鉄、ニッケル、クロム、スズ、亜鉛、インジウム、チタン、シリコン、銅等の金属、および、前記金属の合金、前記金属または前記金属の合金の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物が挙げられ

る。メタリック顔料（B）としては、パールマイカやチタンコーティングされたマイカも挙げられる。中でも、成形体のメタリック感および光沢感がさらに向上することから、アルミニウム、鉄、これらの酸化物、酸化チタンコーティングされたマイカ、酸化チタンコーティングされたマイカからなる群から選択される1種以上の材料が好ましく、アルミニウムおよび酸化チタンコーティングされたマイカからなる群から選択される1種以上の材料がより好ましく、アルミニウムがさらに好ましい。酸化チタンコーティングされたマイカは「パールマイカ」とも呼ばれている。メタリック顔料（B）は上記のうち1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0020] メタリック顔料（B）の平均粒子径は、特に限定されず、得られる成形体のメタリック感、光沢感および意匠性のさらなる向上ならびにポリアミド樹脂組成物のハンドリングの向上の観点から、1～100 μm であることが好ましく、2～80 μm であることがより好ましく、3～60 μm であることがさらに好ましく、4～40 μm であることが特に好ましく、10～25 μm であることが最も好ましい。メタリック顔料（B）の平均粒子径は、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置、例えば、マイクロトラック2（日機装社製）により測定することができる。

[0021] メタリック顔料（B）の平均厚みは、特に限定されず、得られる成形体のメタリック感および光沢感のさらなる向上ならびに成形体の剛性の向上の観点から、0.1～30 μm であることが好ましく、0.1～20 μm であることがより好ましく、0.1～10 μm であることがさらに好ましい。メタリック顔料（B）の平均厚みは、電子顕微鏡によるメタリック顔料（B）50個測定の単純平均により算出することができる。

[0022] メタリック顔料（B）のアスペクト比（平均粒子径／平均厚み）は、特に限定されず、得られる成形体のメタリック感、光沢感および意匠性のさらなる向上の観点から、2～100であることが好ましく、10～60であることがより好ましく、20～60であることがさらに好ましい。

[0023] メタリック顔料（B）の含有量は、ポリアミド樹脂（A）100質量部に

対し、0.05～9質量部（特に0.08～9質量部）であることが必要であり、得られる成形体のメタリック感、光沢感および意匠性のさらなる向上の観点から、0.3～9質量部であることが好ましく、1～9質量部であることがより好ましく、1～5質量部であることがさらに好ましく、1質量部以上5質量部未満であることが特に好ましく、1～4質量部であることが最も好ましい。一方、メタリック顔料（B）の含有量が0.05質量部未満では、得られる成形体のメタリック感および光沢感が向上しないので好ましくない。一方、メタリック顔料（B）の含有量が9質量部を超えると、得られる成形体でのメタリック顔料（B）の分散が阻害されるため、凝集物が発生する等、意匠性が低下するので好ましくない。

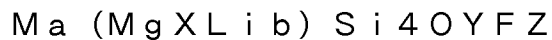
[0024] メタリック顔料（B）は、そのままの粒子形態（または粉体形態）で使用されてもよいし、または分散媒に分散されてなる分散体（例えばペースト）の形態で使用されてもよい。分散媒としては、例えば、ポリエチレングリコールが使用可能である。メタリック顔料（B）が分散体の形態で使用される場合、分散体中のメタリック顔料（B）の含有量が上記範囲内であればよい。

[0025] 本発明のポリアミド樹脂組成物には、得られる成形体のメタリック感および光沢感を向上させるために、メタリック顔料（B）を含有させることが必要であるが、メタリック顔料（B）とともに、特定量の層状珪酸塩（C）を同時に含有することが好ましい。層状珪酸塩（C）を含有することにより、メタリック顔料（B）の分散性を向上させることができ、成形サイクルを短縮することができる。また、メタリック感（特に多角度光学特性）や光沢感が向上し、メタリック顔料（B）の含有量が少なくても、成形体のメタリック感および光沢感を効率よく高めることができる。

[0026] 本発明で用いる層状珪酸塩（C）は、天然に産出するものでも、人工的に合成および変性されたものでもよく、例えばスメクタイト族（モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、ソーコナイト等）、バーミキュライト族（バーミキュライト等）、雲母族（フッ素雲母、白雲母、パラゴナイト、

金雲母、レピドライト等)、脆雲母族(マーガライト、クリントナイト、アナンダイト等)、緑泥石族(ドンバサイト、スドーアイト、クツケアイト、クリノクロア、シャモナイト、ニマイト等)が挙げられる。本発明においては、得られる成形体のメタリック感、光沢感および意匠性のさらなる向上の観点から、膨潤性フッ素雲母およびモンモリロナイトからなる群から選択される1種以上の材料が好ましく、膨潤性フッ素雲母がより好ましい。層状珪酸塩(C)は、上記のうち1つを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0027] 本発明において好適に用いられる膨潤性フッ素雲母は一般的に次式で示される構造式を有するものである。

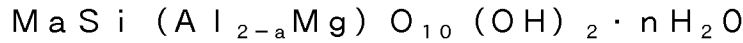


(式中、Mはイオン交換性のカチオンを表し、具体的にはナトリウムやリチウムが挙げられる。また、a、b、X、YおよびZはそれぞれ係数を表し、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq X \leq 3$ 、 $10 \leq Y \leq 11$ 、 $1.0 \leq Z \leq 2.0$ である。)

[0028] このような膨潤性フッ素雲母の製造法としては、例えば、酸化珪素、酸化マグネシウムおよび各種フッ化物を混合し、その混合物を電気炉またはガス炉中で1400~1500℃の温度範囲で完全に熔融し、その冷却過程で反応容器内に膨潤性フッ素雲母の結晶成長させる熔融法が挙げられる。また、タルク[Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂]を出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーションして膨潤性を付与し、膨潤性フッ素雲母を得る方法もある(特開平2-149415号公報)。この方法では、所定の配合比で混合したタルクと珪フッ化アルカリを、磁性ルツボ内で700~1200℃の温度下に短時間加熱処理することによって、膨潤性フッ素雲母を得ることができる。この際、タルクと混合する珪フッ化アルカリの量は、混合物全体の10~35質量%の範囲とすることが好ましい。この範囲を外れる場合には膨潤性フッ素雲母の生成収率が低下することがある。

[0029] 本発明において好適に用いられるモンモリロナイトは次式で表されるもの

で、天然に産出するものを水処理等を用いて精製することにより得ることができる。



(式中、Mはナトリウム等のカチオンを表し、 $0.25 \leq a \leq 0.6$ である。また層間のイオン交換性カチオンと結合している水分子の数はカチオン種や湿度等の条件によって様々に変わりうるため、式中、 $n H_2 O$ で表した。)

モンモリロナイトにはマグネシアンモンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、鉄マグネシアンモンモリロナイト等の同型イオン置換体の存在が知られており、これらを用いてもよい。

[0030] 本発明のポリアミド樹脂組成物における層状珪酸塩 (C) の含有量は通常、ポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対し、12質量部以下 (すなわち0~12質量部である。すなわち、層状珪酸塩 (C) は、得られる成形体のメタリック感、光沢感および意匠性の観点からは、含有されなくてもよいし、または含有されてもよく、含有される場合、その含有量はポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対し12質量部以下である。層状珪酸塩 (C) の含有量の下限値は、特に限定されず、機械特性の向上の観点から、当該含有量はポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対し0.1質量部以上、特に3質量部以上が好ましい。層状珪酸塩 (C) の含有量は、得られる成形体のメタリック感、光沢感および意匠性のさらなる向上の観点から、ポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対し、0~11質量部であることが好ましく、0~8質量部であることがより好ましく、0~6質量部であることがさらに好ましく、0~5質量部であることが特に好ましい。層状珪酸塩 (C) の含有量が12質量部を超えると、後述する層状珪酸塩 (C) の存在下、ポリアミド樹脂 (A) を構成するモノマー成分の重合反応をすることが困難となったり、層状珪酸塩 (C) の分散が大きく阻害されたりする場合がある。

[0031] 本発明のポリアミド樹脂組成物には、成形体表面に保護層を形成させない場合には、耐擦傷性を向上させるため、耐擦傷剤を含有させることが好ましい。耐擦傷剤としては、例えば、オレフィン系改質剤、シリコーン系改質剤

、フッ素系改質剤が挙げられる。

[0032] 耐擦傷剤として使用するオレフィン系改質剤とは、グラフト重合または共重合等により変性したポリオレフィンのことをいう。グラフト重合により変性したポリオレフィンとしては、例えば、主鎖にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体を有し、側鎖にポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体をグラフト重合したポリオレフィンが挙げられる。共重合により変性したポリオレフィンとしては、例えば、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体が挙げられる。中でも、耐擦傷性の向上効果が高いことから、主鎖にポリエチレン、側鎖にスチレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト重合したポリオレフィンが好ましい。オレフィン系改質剤の市販品としては、例えば、日油社製モディパーA1401（主鎖にポリエチレン、側鎖にスチレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト重合したポリオレフィン）が挙げられる。

[0033] 耐擦傷剤として使用するシリコーン系改質剤とは、シリコーンまたは変性シリコーンのことをいう。シリコーンとは、シロキサン結合からなる直鎖構造を有する高分子化合物であり、例えば、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンが挙げられる。変性ポリシリコーンとは、置換基の一部が置換されたシリコーンであり、例えば、脂肪酸エステル基に置換されたエステル変性ポリシロキサン、ビニル基に置換されたビニル変性シリコーン、水素原子で置換されたヒドロジェンシリコーン、アルキル基で置換されたアルキル変性シリコーン、ポリエーテル基で置換されたポリエーテル変性シリコーン、アミノ基を有する基で置換されたアミノ変性シリコーン、ヒドロキシルアルキル基で置換されたカルビノール変性シリコーン、オキシラン環を有する基で置換されたエポキシ変性シリコーン、カルボキシル基を有する基で置換されたカルボキシ変性シリコーン

が挙げられる。中でも、耐擦傷性の向上効果が高いことから、エステル変性ポリシロキサンが好ましい。シリコン系改質剤の市販品としては、例えば、EVONIC社製Tegomer H-Si 6441P（エステル変性ポリシロキサン）が挙げられる。

[0034] 耐擦傷剤として使用するフッ素系改質剤とは、フッ素を主鎖に含有するポリオレフィンのことをいう。フッ素系改質剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（四フッ化エチレン樹脂、PTFE）、三フッ化塩化エチレン樹脂（PCTFE）、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン樹脂（PFEP）、フッ化ビニル樹脂（PVF）、フッ化ビリニデン樹脂（PVDF）、二フッ化二塩化エチレン樹脂、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（ETFE）、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオエチレン・エチレン共重合体（ECTFE）が挙げられる。

[0035] 本発明のポリアミド樹脂組成物に耐擦傷剤を含有させる場合の含有量としては、ポリアミド樹脂（A）100質量部に対し、0.1～10質量部の範囲の含有量が必要である。

[0036] 本発明のポリアミド樹脂組成物には、重厚感を向上させるため、黒色顔料および／または黒色染料を含有させてもよい。黒色顔料と黒色染料は、どちらか単独を用いてもよいし、併用してもよい。

[0037] 本発明のポリアミド樹脂組成物に用いる黒色顔料としては特に限定されないが、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラックが挙げられる。中でも、本発明の効果を容易に発現できることから、カーボンブラックが特に好ましい。黒色顔料は、上記のうち1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0038] 本発明のポリアミド樹脂組成物に用いる黒色染料としては特に限定されな

いが、例えば、ニグロシンを含むアジン系染料およびアンスラキノンを含む多環縮合染料が挙げられる。中でも、取扱いが簡便な点で、アジン系染料が好ましい。前記アジン系染料の中でも、ニグロシンが好ましい。ニグロシンとしては、例えば、COLOR INDEXにC. I. SOLVENT BLACK 5およびC. I. SOLVENT BLACK 7として記載されているような黒色アジン系縮合混合物が挙げられる。このようなニグロシンの合成は、例えば、アニリン、アニリン塩酸塩およびニトロベンゼンを、塩化鉄の存在下、反応温度160～180℃で酸化および脱水縮合することにより得ることができる。さらに、このようにして得られたニグロシンを精製し、アニリンやジフェニルアミンを0.1%未満にした精製ニグロシンがより好ましい。ニグロシンの市販品としては、オリエント化学工業社製のCracity 81やNUBIAN BLACKシリーズが挙げられる。黒色染料は、上記のうち1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0039] 本発明のポリアミド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、可塑剤、滑剤、離型剤、耐候剤、紫外吸収剤、光安定剤、熱安定剤、帯電防止剤等の添加剤を加えることができる。

[0040] 本発明のポリアミド樹脂組成物に、層状珪酸塩(C)を含有させる場合は、層状珪酸塩(C)とメタリック顔料(B)との質量比率 $[(C)/(B)]$ を0.4～40とすることが好ましい。一般に、成形体を作製するには、製造速度が速いことが好ましく、成形サイクルが短いことが好ましい。本発明においては、前記質量比率 $[(C)/(B)]$ を0.4～40とすることにより、成形サイクルを短縮することができる。

[0041] [ポリアミド樹脂組成物の製造方法]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂(A)とメタリック顔料(B)と、必要に応じて層状珪酸塩(C)やその他添加剤とを熔融混練することによって製造することができる。本発明において、層状珪酸塩(C)を用いる場合、層状珪酸塩(C)の存在下に、ポリアミド樹脂(A)を構成

するモノマー成分の重合反応をおこなって、ポリアミド樹脂（A）と層状珪酸塩（C）との複合化混合物を作製し、この複合化混合物とメタリック顔料（B）および必要に応じてその他添加剤とを溶融混練してポリアミド樹脂組成物を製造することが好ましい。本発明のポリアミド樹脂組成物は通常、ペレット形態を有する。

[0042] 層状珪酸塩（C）の存在下に、ポリアミド樹脂（A）を構成するモノマー成分の重合反応をおこなうことにより、層状珪酸塩（C）をポリアミド樹脂（A）に均一に分散することができ、得られる成形体のメタリック感および光沢感をより向上させることができる。

[0043] 重合反応に用いる上記モノマーとしては、アミノカルボン酸やそのラクタムを用いることができるので、重合反応の原料のアミノカルボン酸として、そのラクタムを用いてもよい。

[0044] 層状珪酸塩（C）を用いる場合、層状珪酸塩（C）の存在下に、アミノカルボン酸（ラクタム）を重合する方法としては、層状珪酸塩（C）とアミノカルボン酸（ラクタム）とをオートクレーブに仕込んだ後、水等の開始剤を用い、温度240～300℃、圧力0.2～3MPa、1～15時間の範囲内で溶融重縮合法する方法が挙げられる。ε-カプロラクタムを用いる場合は、温度250～280℃、圧力0.5～2MPa、3～5時間の範囲で重合することが好ましい。

[0045] また、重合後のポリアミド樹脂に残留しているアミノカルボン酸（ラクタム）を除去するために、ポリアミド樹脂のペレットに対して熱水による精練をおこなうことが好ましく、その条件としては、90～100℃の熱水中で8時間以上の処理をすることが挙げられる。

[0046] ポリアミド樹脂（A）とメタリック顔料（B）および必要に応じてその他添加剤とを溶融混練をおこなう場合、またはポリアミド樹脂（A）と層状珪酸塩（C）との複合化混合物と、メタリック顔料（B）および必要に応じてその他添加剤とを溶融混練をおこなう場合、公知の溶融混練押出機を用いることができる。メタリック顔料の混練による破砕または折損を極力抑制する

ためには、通常は、スクリーは二軸で用いるよりも単軸で用いることが好ましいが、単軸では、さらに他の添加剤を配合する場合、その他の添加剤の分散性が悪くなったり、メタリック顔料についても、破碎や折損は抑制できても、メタリック顔料の分散性が不十分でメタリック感が損なわれる場合がある。

[0047] 本発明においては、溶融混練時のスクリー剪断応力をメタリック顔料に極力与えずに均一な分散を達成することが、本発明の樹脂組成物に必要な成形体表面の特定の多角度光学特性を付与するために重要である。

[0048] このため、本発明の樹脂組成物の製造に際しては、二軸押出機を使用して、ポリアミド樹脂（A）またはポリアミド樹脂（A）と層状珪酸塩（C）の複合化混合物、および必要に応じてメタリック顔料（B）以外の添加剤を主ホッパー（「トップフィーダ」ともいう）より一括投入し、メタリック顔料（B）を押出機途中よりサイドフィーダーにて供給することが好ましい。メタリック顔料（B）は、なるべく押出機下流にて供給することがより好ましい。この製造方法によって、メタリック顔料の破碎や折損を抑制しつつ、分散性も向上させ、よりメタリック感を向上させることができる。例えば、メタリック顔料（B）を二軸押出機または単軸押出機のトップフィーダから供給すると、得られる成形体は後述する多角度光学特性を得ることができず、メタリック感が低下する傾向がある。

[0049] 図1に示すように、二軸押出機10は通常、シリンダ1内に2本のスクリー2を収容してなり、原料を供給するためのトップフィーダ4およびサイドフィーダ5、ならびに混練物を吐出するための吐出口3をさらに有する。二軸押出機としては、市販品として入手可能なものを使用することができ、例えば、TEM37（東芝機械社製）等が挙げられる。図1は、本発明のポリアミド樹脂組成物を製造するための二軸押出機の一例の概略断面図であって、サイドフィーダの位置を説明するための二軸押出機の概略断面図である。

[0050] 本発明においては、成形体が後述の多角度光学特性（特に（A1）～（E

1) の式、好ましくは (A 2) ~ (E 2) の式、より好ましくは (A 3) ~ (E 3) の式、さらに好ましくは (A 4) ~ (E 4) の式) を満たし、結果としてさらに向上したメタリック感を得る観点から、二軸押出機は以下の条件 (1) および (2) を満たすことが好ましい。これにより、光沢感および意匠性もさらに向上する。

[0051] 条件 (1) : メタリック顔料 (B) を供給するサイドフィーダ 5 について、トップフィーダ 4 からサイドフィーダ 5 までの距離 X (図 1 参照) は、トップフィーダ 4 から吐出口 3 までの距離を Y としたとき、 $0.25Y \sim 0.9Y$ 、好ましくは $0.3Y \sim 0.8Y$ 、より好ましくは $0.4Y \sim 0.75Y$ である ; Y は特に限定されず、通常は $500 \sim 50000 \text{ mm}$ 、特に $1000 \sim 10000 \text{ mm}$ である。

[0052] 条件 (2) : 二軸押出機のスクリー回転数は、 $100 \sim 300 \text{ rpm}$ 、好ましくは $100 \sim 250 \text{ rpm}$ 、より好ましくは $150 \sim 250 \text{ rpm}$ である。

[0053] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、その成形体およびその表面に保護層を形成させた成形体に、特定の多角度光学特性を付与することができ、その結果として、メタリック感および光沢感を一層向上させることができる。以下にその特定の多角度光学特性について説明する。

[0054] 本発明の樹脂組成物に必要な特定の多角度光学特性としては、図 2 に示すように、成形体表面または表面に保護層を形成させた成形体表面の法線に対して入射角度 -45° として、得られた正反射の角度から受光角度を -15° 、 15° 、 25° 、 45° 、 75° 、 110° として、L* 値 (D 65 光源 / 視野角 2°) を測定したときのそれぞれの L* 値を、(L*-15)、(L*15)、(L*25)、(L*45)、(L*75)、(L*110) とし、さらにその全受光角度の L* 値のうち、最大の L* 値を (L*MAX)、最小の L* 値を (L*MIN) としたとき、下記 (A 1) ~ (E 1) の式を満たす必要がある。

$$(A 1) \quad ((L*-15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.6$$

$$(B1) \quad ((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.5$$

$$(C1) \quad 0.8 \geq (L*25)-(L*MIN)/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.2$$

$$(D1) \quad 0.4 \geq ((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.1$$

$$(E1) \quad 0.2 \geq ((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

[0055] 上記(A1)の式において、「 $((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$ 」(以下、単に「A値」ということがある)の上限値は通常、1.0である。

上記(B1)の式において、「 $((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$ 」(以下、単に「B値」ということがある)の上限値は通常、1.0、特に好ましくは0.95である。

上記(C1)の式において、「 $(L*25)-(L*MIN)/((L*MAX)-(L*MIN))$ 」を単に「C値」ということがある。

上記(D1)の式において、「 $((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$ 」を単に「D値」ということがある。

上記(E1)の式において、「 $((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$ 」(以下、単に「E値」ということがある)の下限值は通常、0.01である。

[0056] 各受光角度のL*値が上記式の範囲にあることで、実際に人間の肉眼で入射光の正反射の角度に対して、 110° から -15° の範囲で角度を変えながら、成形体表面を観察した時に、視覚的に、高いメタリック感を得ることができる。

[0057] A値、B値、C値、D値およびE値は、例えば、メタリック顔料(B)および層状珪酸塩(C)それぞれの含有量ならびに本発明の樹脂組成物(ペレット)の製造条件(例えば、二軸押出機におけるトップフィーダ4からサイドフィーダ5までの距離X、およびスクリー回転数)を調整することにより、制御することができる。

[0058] 多角度光学特性について、下記(A2)～(E2)の式を満たすことにより、さらに高いメタリック感を得ることができる。

$$(A2) \quad ((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.7$$

$$(B2) \quad ((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.6$$

$$(C 2) \quad 0.7 \geq ((L*25)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.4$$

$$(D 2) \quad 0.4 \geq ((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.1$$

$$(E 2) \quad 0.2 \geq ((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

[0059] 上記 (A 2) の式において、A 値の上限値は通常、1.0 である。

上記 (B 2) の式において、B 値の上限値は通常、1.0、特に好ましくは 0.95 である。

上記 (E 2) の式において、E 値の下限値は通常、0.01 である。

[0060] 多角度光学特性について、下記 (A 3) ~ (E 3) の式を満たすことにより、さらに高いメタリック感を得ることができる。

$$(A 3) \quad ((L*-15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.7$$

$$(B 3) \quad ((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.6$$

$$(C 3) \quad 0.68 \geq ((L*25)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.41$$

$$(D 3) \quad 0.4 \geq ((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.11$$

$$(E 3) \quad 0.2 \geq ((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

[0061] 上記 (A 3) の式において、A 値の上限値は通常、1.0 である。

上記 (B 3) の式において、B 値の上限値は通常、0.95、好ましくは 0.9、特に好ましくは 0.85、特に好ましくは 0.82 である。

上記 (E 3) の式において、E 値の下限値は通常、0.01 である。

[0062] 多角度光学特性について、下記 (A 4) ~ (E 4) の式を満たすことにより、さらに高いメタリック感を得ることができる。

$$(A 4) \quad ((L*-15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.72$$

$$(B 4) \quad ((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.62$$

$$(C 4) \quad 0.67 \geq ((L*25)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.42$$

$$(D 4) \quad 0.2 \geq ((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.12$$

$$(E 4) \quad 0.06 \geq ((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

[0063] 上記 (A 4) の式において、A 値の上限値は通常、1.0 である。

上記 (B 4) の式において、B 値の上限値は通常、0.9、特に好ましくは 0.82 である。

上記（E4）の式において、E値の下限値は通常、0.02、特に0.025である。

[0064] 本発明において、多角度光学特性を規定する「L*15」、「L*15」、「L*25」、「L*45」、「L*75」および「L*110」は、BYK-mac i (BYK Additives & Instruments) により測定された値を用いているが、入射角度 -45° からの上記受光角度における正反射に基づくL*値を測定可能な装置であれば、あらゆる装置により測定されてもよい。

[0065] 本発明のポリアミド樹脂組成物を規定する多角度光学特性は、当該ポリアミド樹脂組成物を用いて得られた成形体に関する特性である。このような多角度光学特性測定用の成形体としては、ポリアミド樹脂組成物を十分に乾燥した後、樹脂温度 260°C 、金型温度 60°C 、保圧 30MPa 、射出速度 $100\text{mm}/\text{秒}$ 、射出圧力 100MPa 、冷却時間 10秒 の条件で射出成形をおこなって得られた、縦 90mm ×横 50mm ×厚さ 2mm の板状成形体を用いることができる。射出成形機としては、上記条件での射出成形が可能な装置であれば、あらゆる装置が使用されてもよく、例えば、東芝機械社製EC-10011型が挙げられる。

[0066] [本発明のポリアミド樹脂組成物を用いた成形体]

本発明は成形体も提供する。本発明の成形体は、上記本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなるものである。成形方法としては、射出成形、ブロー成形、押出成形、インフレーション成形、およびシート加工後の真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の方法が挙げられる。これらの成形方法の中でも、射出成形法を用いることが好ましく、一般的な射出成形法のほか、ガス射出成形、射出プレス成形等も採用できる。

[0067] 本発明のポリアミド樹脂組成物に適した射出成形条件として、例えば、シリンダー温度を樹脂組成物の融点または流動開始温度以上（例えば $190\sim 270^{\circ}\text{C}$ ）とすることが好ましく、また、金型温度を樹脂組成物の（融点 -20°C ）以下とする条件が挙げられる。成形温度が低すぎると成形体にショ

ートが発生する等成形性が不安定になったり、得られる成形体のメタリック感および光沢感が失われることがある。逆に、成形温度が高すぎるとポリアミド樹脂組成物が分解し、得られる成形体の強度が低下したり、メタリック感および光沢感を低下させる要因となる場合がある。

[0068] 本発明の成形体、特に射出成形法により得られた成形体は、メタリック感および光沢感が高いものであるが、射出成形時の各種条件、例えば、樹脂温度、射出速度、射出圧、金型温度をバランス良く設定することで、さらに、メタリック感および光沢感を向上させることが可能である。なお、これらの条件は、熔融したポリアミド樹脂組成物の金型内での流動性、さらには、ポリアミド樹脂組成物中での、メタリック顔料（B）の分散性に影響を与えるため、慎重に設定することが好ましい。例えば、射出速度を高速とした場合には、メタリック顔料（B）の配向が乱れてしまい、メタリック感および光沢感が低下する傾向があるため、射出速度は低速から中速とした方がよい。

[0069] 本発明で得られた成形体は、その成形体で意匠性が必要な部分の表面、または全表面に保護層を形成させることもできる。保護層を形成することで、成形体の耐擦傷性および耐光性を向上させることができる。保護層を形成した表面において、上記したように、特定の多角度光学特性を本発明の範囲とすることで、意匠性も両立させることができる。

[0070] 保護層を形成させる方法としては、保護層の原料となる塗料を、本発明の成形体表面に塗布して塗布層を形成した後、塗布した塗料組成物を、加熱および／または紫外線照射により、硬化させて、成形体表面を被覆する保護層を形成（硬化工程）する。本発明の範囲内であれば、保護層形成は1層だけでなく、2層以上形成させてもよい。2層以上形成させる場合は、原料となる塗料を2種以上使用してもよい。

[0071] 塗布工程の塗布方法としては、スプレー塗装、刷毛塗装、ローラー塗装、ディッピング塗装、静電塗装、電着塗装等の公知の方法を適用できる。なお、ディッピング塗装とは、浸漬塗りともいい、塗料中に被塗物を漬け、その後引き上げる塗布方法である。

[0072] 前記塗布工程における塗布層の膜厚は、硬化後の塗膜の膜厚が1～50 μm となるように形成することが好ましく、より好ましくは5～40 μm である。硬化後の塗膜の膜厚が、1 μm 未満であると保護層としての効果が小さくなるため好ましくない。そして硬化後の塗膜の膜厚が、50 μm 以上となるように塗布層を形成するとワキ、タレなどの問題が生じ易くなったり、メタリック感が低減するため、好ましくない。なお、ワキとは、塗膜表面の泡状の表面欠陥であり、塗布層内部に残留している溶剤が焼き付け時の加熱等で蒸発して塗膜内に気泡を生じ、これが既に硬化した塗膜表面を変形させて泡状欠陥となって現れる現象をいう。また、タレとは、塗料を塗装後、乾燥・硬化するまでの間に、被塗物の傾斜等により塗料が流れて、局部的に塗膜の膜厚が厚くなる現象をいう。

[0073] 保護層の原料となる塗料としては、特に限定されないが、例えば、基体樹脂及び架橋剤を含有する液状もしくは粉体状の塗料組成物が適用できる。基体樹脂の例としては、水酸基、カルボキシル基、シラノール基、エポキシ基などの架橋性官能基を含有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、シリコン含有樹脂などが挙げられる。架橋剤としては、前記基体樹脂の官能基と反応しうるメラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物又は樹脂、カルボキシル基含有化合物又は樹脂、酸無水物、アルコキシシラン基含有化合物又は樹脂等が挙げられる。また、必要に応じて、水や有機溶剤等の溶媒、硬化触媒、消泡剤、紫外線吸収剤、レオロジーコントロール剤、酸化防止剤、表面調整剤等の添加剤を適宜配合することができる。

[0074] 紫外線硬化型塗料の場合は、さらに原料としてラジカル型光重合開始剤も含む。光重合開始剤は、紫外線の照射によってラジカルを発生するものであれば、公知の光重合開始剤を適宜に使用することができ、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、ベンジル系、アセトフェノン系、キノン系、チオキサントン系、フェニルグリオキシル酸系、フォスフィンオキサイド系等の公知の化

合物から任意に選択することができる。

[0075] 光重合開始剤としては、具体的には、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアセトフェノン系化合物；ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド等のフォスフィンオキサイド系化合物を単独または組み合わせて用いる。

[0076] また保護層の原料となる塗料には、本発明の多角度光学特性を損なわない範囲内において、着色顔料を適時配合することができる。着色顔料としては、インク用、塗料用として従来公知の顔料を1種あるいは2種以上を組み合わせ合わせて配合することができる。その添加量は、適宜決定されて良いが、塗膜中の樹脂固形分100質量部に対して、固形分として30質量部以下、好ましくは0.01~15質量部、特に好ましくは0.01~10質量部の範囲内である。

[0077] 塗膜を硬化させる工程であるが、焼き付け乾燥型の場合、通常、約50~約180℃の温度で架橋硬化させることができ、常温乾燥型又は強制乾燥型の場合には、通常、常温乾燥~約80℃の温度で架橋硬化させることができる。

[0078] 紫外線硬化型の場合、塗膜に紫外線照射および必要に応じて加熱させることによって塗膜を硬化させることができる。紫外線の照射は、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等の光源と照射器(ランプハウス)を含む公知の紫外線硬化装置を用いて照射することができる。保護膜の形成において、紫

外線照射と加熱を両方行う場合、加熱と外線照射を同時に行ってもよいし、それぞれ順番に行ってもよいが、光沢性などの良好な外観を実現する観点から、最初に加熱から硬化を進めた後に、外線を照射して硬化させることが好ましい。また、外線硬化開始前の加熱による熱硬化の進行度合いに応じて、外線硬化の後にさらに加熱硬化して塗膜を完全硬化させることも好ましい。ここで、外線硬化前の加熱を予備加熱、外線硬化後の加熱を本加熱という。

実施例

[0079] 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。

[0080] 1. 評価方法

ポリアミド樹脂組成物の物性測定は、以下の方法によりおこなった。

(1) ガラス転移温度、融点

DSC（示差走査熱量測定）装置（パーキンエルマー社製、DSC7）を用いて昇温速度10℃/分で昇温し、昇温曲線中のガラス転移に由来する2つの折曲点温度の中間値をガラス転移温度とした。

また、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製 DSC-7型）を用いて昇温速度20℃/分で360℃まで昇温した後、360℃で5分間保持し、続いて降温速度20℃/分で25℃まで降温し、さらに25℃で5分間保持後、再び昇温速度20℃/分で昇温測定した際の吸熱ピークのトップを融点とした。

[0081] (2) 樹脂中の層状珪酸塩の含有量

製造例で得られた樹脂を、熱風炉を用いて、600℃で12時間処理し、灰分を得、層状珪酸塩の含有量を求めた。

[0082] (3) 曲げ強度

得られた樹脂組成物のペレットを100℃で12時間十分に乾燥した後、射出成形機（東芝機械社製EC-100II型）を用いて、樹脂温度260℃、金型温度60℃、保圧30MPa、射出速度100mm/秒、射出圧力

100MPa、冷却時間10秒の条件で射出成形をおこない、ダンベル試験片を作製した。

得られたダンベル試験片を用いて、ISO 178に準拠して測定した。

[0083] (4) 意匠性 (凝集物)

得られたポリアミド樹脂組成物を100℃で12時間十分に乾燥した後、射出成形機 (東芝機械社製EC-100II型) を用いて、樹脂温度260℃、金型温度60℃、保圧30MPa、射出速度100mm/秒、射出圧力100MPa、冷却時間10秒の条件で射出成形をおこない、縦90mm×横50mm×厚さ2mmの板状成形体を作製した。

凝集物の指標として、得られた板状成形体5枚において、0.3mm以上の凝集物の数をカウントして、その全個数で下記のように判断した。

◎ : 5個未満 (良好) ;

× : 5個以上 (不合格) 。

[0084] (5) 多角度光学特性

得られたポリアミド樹脂組成物を100℃で12時間十分に乾燥した後、射出成形機 (東芝機械社製EC-100II型) を用いて、樹脂温度260℃、金型温度60℃、保圧30MPa、射出速度100mm/秒、射出圧力100MPa、冷却時間10秒の条件で射出成形をおこない、縦90mm×横50mm×厚さ2mmの板状成形体を作製した。

さらに一部の成形体については、2液熱硬化型塗料を用いて成形体表面に保護層を形成し、表面保護層形成成形体を作製した。塗料の塗布はロールコーターを用いて膜厚20μmとなるように塗布し、硬化条件は80℃×30分間とした。

得られた板状成形体および表面保護層形成成形体を用いて、BYK-mac i (BYK Additives & Instruments) を用い、図2のように、試料法線に対して入射角度-45°として、得られた正反射の角度から受光角度を-15°、15°、25°、45°、75°、110°として、L*値 (D65光源/視野角2°) を測定した。それぞれの

L*値を、(L*-15)、(L*15)、(L*25)、(L*45)、(L*75)、(L*110)とし、さらに各受光角度のL*値の最大の値を(L*MAX)、最小の値を(L*MIN)として、下記(A)～(E)式を計算した。

$$(A) \quad ((L*-15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

$$(B) \quad ((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

$$(C) \quad ((L*25)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

$$(D) \quad ((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

$$(E) \quad ((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

[0085] (6) メタリック感 (目視評価)

(5) で得られた成形体および表面保護層形成成形体を用いて、可変角度ステージ付き光源ブース (ドイツBYK-Gardner社製ビコスペクトラエフェクト) を用い、全体として客観的に目視評価を実施し、下記基準で評価した。メタリック感は、メタリック顔料 (B) としてアルミニウム系顔料を用いる場合においては「アルミニウム感」、パールマイカを用いる場合においては「パール感」のことであり、メタリック (アルミニウムまたはパール) の光輝感および質感を包含する。

◎◎：成形体表面のメタリック感が実際の金属表面のメタリック感と非常によく近似していた (最良) ；

◎：成形体表面のメタリック感が実際の金属表面のメタリック感と十分によく近似していたものの、上記「◎◎」のメタリック感ほど近似していなかった (優良) ；

○：成形体表面のメタリック感が実際の金属表面のメタリック感とよく近似していたものの、上記「◎」のメタリック感ほど近似していなかった (良) ；

△：成形体表面のメタリック感が実際の金属表面のメタリック感と近似していたものの、上記「○」のメタリック感ほど近似していなかった (合格) ；

×：成形体表面のメタリック感が実際の金属表面のメタリック感とわずかに

近似していたものの、上記「△」のメタリック感ほど近似していなかった（不合格）；

××：成形体表面のメタリック感が実際の金属表面のメタリック感と近似していなかった（不合格）。

[0086] メタリック感は、上記のように多角度光学特性により表される特性である。目視により感じるメタリック感の、実際の金属表面のメタリック感との近似の程度は、以下に示す多角度光学特性とよく対応していた：

メタリック感が「◎◎」の成形体：（A 4）～（E 4）の式を満たす成形体；

メタリック感が「◎」以上の成形体：（A 3）～（E 3）の式を満たす成形体；

メタリック感が「○」以上の成形体：（A 2）～（E 2）の式を満たす成形体；

メタリック感が「△」以上の成形体：（A 1）～（E 1）の式を満たす成形体。

[0087] （7）表面光沢度

光沢感の指標として、（5）で得られた成形体および表面保護層形成成形体を用いて、光沢度計（日本電色社製グロスメートルVG7000型）を用い、JIS Z 8741に基づき、測定をおこなった。

表面光沢度は、光沢感が高いほど大きな値となる。

◎：95以上；

○：90以上、95未満；

△：85以上、90未満（合格）；

×：85未満（不合格）。

[0088] （8）耐擦傷性（光沢残存率）

耐擦傷性の指標として、（5）で得られた成形体および表面保護層形成成形体を用いて、学振型摩耗試験機（安田精機製作所）を用い、5 μ粒子研磨フィルム（3M社製「#3000」）を垂直過重9Nの条件で接触させ往復

5回擦った。光沢度計（日本電色社製グロスメーターVG7000）を用い、摩耗試験前後の試験面の光沢度を測定し、下記式により光沢残存率を算出した。

$$\text{光沢残存率} = (\text{試験前光沢度} - \text{試験後光沢度} / \text{試験前光沢度}) \times 100$$

光沢残存率は、耐擦傷性が高いほど大きな値となる。成形体表面に保護層を形成させる場合は50%以上が合格であり、60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。

[0089] (9) 耐候性（光沢残存率）

耐候性の指標として、(5) で得られた成形体および表面保護層形成成形体を用い、温度63℃で相対湿度50%の霧囲気下でサンシャインカーボンアーク灯式の耐候性試験機（サンシャインウェザーメータ JIS B7753）を用い、照射及び噴霧サイクル120分（102分間の照射、続いて18分間の照射及び噴霧）の条件にて2000時間耐候試験を実施し、耐候試験前後の試験面の光沢度を測定し、下記式により光沢残存率を算出した。

$$\text{光沢残存率} = (\text{試験前光沢度} - \text{試験後光沢度} / \text{試験前光沢度}) \times 100$$

光沢残存率は、耐候性が高いほど大きな値となる。成形体表面に保護層を形成させる場合は50%以上が合格であり、60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。

[0090] (10) 成形サイクル

(3) の条件で成形時に、突出ピンで成形体に対し変形を与えないで容易に取出しが可能な最短の冷却時間を計測した。ここで成形サイクルとは、同じ射出条件で連続して成形した際、1ショット目の成形体の射出が開始してから、2ショット目の成形体の射出が開始するまでの時間をいう。すなわち、一つの成形体を成形するのに要する時間（射出時間＋冷却時間＋取出し時間の合計）をいう。本発明においては、30秒間以下が合格であり、25秒以下であることが好ましい。

[0091] 2. 原料

(1) ポリアミド樹脂モノマー成分

- ・ ϵ -カプロラクタム（宇部興産社製）
- ・ 12-アミノドデカン酸（宇部興産社製）

[0092] (2) メタリック顔料

・ アルミニウム系顔料（粒径 $20\ \mu\text{m}$ ）：旭化成ケミカルズ社製「シルビーズM200-BP」、平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ 、平均厚み $0.4\ \mu\text{m}$ 、アルミペースト、アルミ成分90%、ポリエチレングリコール10%。実施例におけるアルミニウム系顔料の含有量は、当該アルミニウム系顔料に含有されるアルミニウムの含有量を示す。

・ アルミニウム系顔料（粒径 $28\ \mu\text{m}$ ）：SILVERLINE社製「SILVET 880-30-E1」、平均粒子径 $28\ \mu\text{m}$ 、アルミ成分80%、ポリエチレンワックス30%。実施例におけるアルミニウム系顔料の含有量は、当該アルミニウム系顔料に含有されるアルミニウムの含有量を示す。

・ アルミニウム系顔料（粒径 $35\ \mu\text{m}$ ）：SILVERLINE社製「SILVET 790-20-E」、平均粒子径 $35\ \mu\text{m}$ 、アルミ成分80%、ポリエチレンワックス20%。実施例におけるアルミニウム系顔料の含有量は、当該アルミニウム系顔料に含有されるアルミニウムの含有量を示す。

・ パールマイカ：日本光研工業社製「TWINKLE PEARL SXE」、粒径 $37\ \mu\text{m}$ 、酸化チタン被覆合成マイカ。

[0093] (3) 層状珪酸塩

・ 膨潤性フッ素雲母：コープケミカル社製「ME-100」、平均粒子径 $6.0\ \mu\text{m}$ 、陽イオン交換容量110ミリ当量/100g

・ モンモリロナイト：ホージュン社製「ベンゲルHV」、平均粒子径 $5.0\ \mu\text{m}$ 、陽イオン交換容量70ミリ当量/100g

[0094] (4) 保護層用原料

・ 2液熱硬化型塗料A：オリジン電気社製「エコネットEY-SS」

・ 2液熱硬化型塗料B：オリジン電気社製「オリジプレート Z-NY」

[0095] 製造例 1

ϵ -カプロラクタム 100 質量部に対して、亜リン酸 0.4 質量部、膨潤性フッ素雲母 4.5 質量部、水 5 質量部を仕込み、80℃で 1 時間攪拌した後、260℃、0.7 MPa 下で 1 時間攪拌し、次いで 260℃、常圧で 1 時間攪拌し、重合をおこない、膨潤性フッ素雲母を含有するポリアミド 6 樹脂を得た。得られた樹脂の膨潤性フッ素雲母の含有量を測定したところ、4.0 質量%であった。

[0096] 製造例 2

ϵ -カプロラクタム 100 質量部に対して、亜リン酸 0.4 質量部、膨潤性フッ素雲母 11 質量部、水 5 質量部を仕込み、80℃で 1 時間攪拌した後、260℃、0.7 MPa 下で 1 時間攪拌し、次いで 260℃、常圧で 1 時間攪拌し、重合をおこない、膨潤性フッ素雲母を含有するポリアミド 6 樹脂を得た。得られた樹脂の膨潤性フッ素雲母の含有量を測定したところ、10.0 質量%であった。

[0097] 製造例 3

ϵ -カプロラクタム 100 質量部に対して、亜リン酸 0.4 質量部、モンモリロナイト 4.5 質量部、水 5 質量部を仕込み、80℃で 1 時間攪拌した後、260℃、0.7 MPa 下で 1 時間攪拌し、次いで 260℃、常圧で 1 時間攪拌し、重合をおこない、モンモリロナイトを含有するポリアミド 6 樹脂を得た。得られた樹脂のモンモリロナイトの含有量を測定したところ、4.0 質量%であった。

[0098] 製造例 4

ϵ -カプロラクタム 100 質量部に対して、亜リン酸 0.4 質量部、水 5 質量部を仕込み、80℃で 1 時間攪拌した後、260℃、0.7 MPa 下で 1 時間攪拌し、次いで 260℃、常圧で 1 時間攪拌し、重合をおこない、ポリアミド 6 樹脂を得た。

[0099] 製造例 5

ϵ -カプロラクタム 80 質量部と 12-アミノドデカン酸 20 質量部に対

して、亜リン酸0.4質量部、膨潤性フッ素雲母4.5質量部、水5質量部を仕込み、80℃で1時間攪拌した後、260℃、0.7MPa下で1時間攪拌し、次いで260℃、常圧で1時間攪拌し、重合をおこない、膨潤性フッ素雲母を含有するポリアミド612樹脂を得た。得られた樹脂のフッ素雲母の含有量を測定したところ、4.0質量%であった。

[0100] 実施例1

製造例4で得られたポリアミド樹脂100質量部を二軸押出機（EC-100；東芝機械社製）の主ホッパーより投入し、表に示すアルミニウム系顔料3質量部を押出機下流よりサイドフィード供給し熔融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。熔融混練は、樹脂温度260℃、スクリー回転200rpm、吐出量30kg/時間にておこなった。

[0101] 実施例2

製造例5で得られた層状珪酸塩含有ポリアミド樹脂104質量部を、二軸押出機（EC-100；東芝機械社製）の主ホッパーより投入し、表に示すアルミニウム系顔料3質量部を押出機下流よりサイドフィード供給し熔融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。熔融混練は、樹脂温度260℃、スクリー回転200rpm、吐出量30kg/時間にておこなった。

[0102] 実施例3

製造例1で得られた層状珪酸塩含有ポリアミド樹脂104質量部を、二軸押出機（EC-100；東芝機械社製）の主ホッパーより投入し、表に示すアルミニウム系顔料3質量部を押出機下流よりサイドフィード供給し熔融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。熔融混練は、樹脂温度260℃、スクリー回転200rpm、吐出量30kg/時間にておこなった。

[0103] 実施例4～11および比較例6，7

表1および3に記載の樹脂組成になるように原料および配合量を変更する

以外は、実施例3と同様の操作をおこなって、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。

[0104] 実施例12

製造例1で得られた膨潤性フッ素雲母含有ポリアミド樹脂13質量部、製造例4で得られたポリアミド樹脂87.5質量部を一括混合し、二軸押出機（EC-100；東芝機械社製）の主ホッパーより投入し、表に示すアルミニウム系顔料3質量部を、押出機下流よりサイドフィード供給し、溶融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。溶融混練は、樹脂温度260℃、スクリー回転200rpm、吐出量30kg/時間にておこなった。

[0105] 実施例13

製造例2で得られた膨潤性フッ素雲母含有ポリアミド樹脂104質量部を二軸押出機（EC-100；東芝機械社製）の主ホッパーより投入し、表に示すアルミニウム系顔料3質量部を押し出機下流よりサイドフィード供給し、溶融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。溶融混練は、樹脂温度260℃、スクリー回転200rpm、吐出量30kg/時間にておこなった。

[0106] 実施例14

製造例3で得られたモンモリロナイト含有ポリアミド樹脂104質量部、二軸押出機（EC-100；東芝機械社製）の主ホッパーより投入し、表に示すアルミニウム系顔料3質量部を押し出機下流よりサイドフィード供給し、溶融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。溶融混練は、樹脂温度260℃、スクリー回転200rpm、吐出量30kg/時間にておこなった。

[0107] 実施例15および16

実施例3で得られた樹脂組成物について、2液熱硬化型塗料A、Bで表面

保護層を形成させた成形体で評価した結果をそれぞれ実施例 15 および 16 とした。

[0108] 実施例 17

サイドフィーダの位置が異なる二軸押出機を用いたこと以外、実施例 3 と同様の操作をおこなって、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。

[0109] 実施例 18

スクリー回転数を 300 rpm に変更したこと以外、実施例 3 と同様の操作をおこなって、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。

[0110] 比較例 1

製造例 4 で得られたポリアミド樹脂 100 質量部、表に示すアルミニウム系顔料 3 質量部を一括混合し、二軸押出機 (EC-100; 東芝機械社製) の主ホッパーより投入し、熔融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。熔融混練は、樹脂温度 260°C、スクリー回転 200 rpm、吐出量 30 kg/時間にておこなった。

[0111] 比較例 2

製造例 1 で得られた膨潤性フッ素雲母含有ポリアミド樹脂 104 質量部、表に示すアルミニウム系顔料 3 質量部を一括混合し、二軸押出機 (EC-100; 東芝機械社製) の主ホッパーより投入し、熔融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。熔融混練は、樹脂温度 260°C、スクリー回転 200 rpm、吐出量 30 kg/時間にておこなった。

[0112] 比較例 3

製造例 4 で得られたポリアミド樹脂 100 質量部、表に示すアルミニウム系顔料 3 質量部を一括混合し、単軸押出機の主ホッパーより投入し、熔融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。熔融混練は、樹脂温度 260°C、スクリー回転 400 rpm、吐出量 30 kg/時間にておこなった。

[0113] 比較例 4

製造例 1 で得られた膨潤性フッ素雲母含有ポリアミド樹脂 104 質量部、表に示すアルミニウム系顔料 3 質量部を一括混合し、単軸押出機の主ホッパーより投入し、熔融混練をおこない、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。熔融混練は、樹脂温度 260℃、スクリー回転 400 rpm、吐出量 30 kg/時間にておこなった。

[0114] 比較例 5

比較例 4 で得られた樹脂組成物について、2液熱硬化型塗料 A で表面保護層を形成させた成形体で評価した結果を比較例 5 とした。

[0115] 比較例 8

製造例 4 で得られたポリアミド樹脂 100 質量部と、表に示すアルミニウム系顔料 3 質量部とを単軸押出機の主ホッパーより一括投入し、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。熔融混練は、樹脂温度 260℃、スクリー回転 200 rpm、吐出量 30 kg/時間にておこなった。

[0116] 比較例 9

製造例 1 で得られたポリアミド樹脂 100 質量部と、表に示すアルミニウム系顔料 3 質量部とを単軸押出機の主ホッパーより一括投入し、ダイスよりストランド状に押し出した後、冷却、ペレタイズし、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。熔融混練は、樹脂温度 260℃、スクリー回転 200 rpm、吐出量 30 kg/時間にておこなった。

[0117] 比較例 10

表 3 に記載の樹脂組成になるように原料および配合量を変更する以外は、比較例 9 と同様の操作をおこなって、ポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。

[0118] 参考例 1 (めっき)

市販のアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂 (UMG ABS 社製、

3001M)を、85℃で3時間、予備乾燥したあと、射出成形機(東芝機械社製EC-10011型)を用いて、樹脂温度240℃、金型温度60℃、保圧30MPa、射出速度100mm/秒、射出圧力100MPa、冷却時間10秒の条件で射出成形をおこない、縦90mm×横50mm×厚さ2mmの板状成形体を作製した。

得られた板状成形体について、脱脂処理、クロム酸エッチング、中和、キヤタリスト、アクセレーター、無電解めっき、電気めっき処理を順次おこない、クロムめっき処理された、板状成形体を得た。本成形体について、多角度光学特性の評価のみ実施した。

[0119] 実施例1~18、比較例1~11および参考例1で得られたポリアミド樹脂組成物の樹脂組成およびその評価を表1~3に示す。

[0120]

[表1]

実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
組成	押し出し機	二軸	二軸	二軸	二軸	二軸	二軸	二軸	二軸	二軸	二軸	二軸
	ポリアミド(A)	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	マトリック顔料(B)	3	3	3	0.1	0.5	1.0	5.0	8	—	—	3
		—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—
層状珪酸塩(C)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0.5
押し出し	マトリック顔料のフィード方法(トップ/サイド): サイド/オーダーの位置	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y
	回転数 rpm	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
保護層	成形品保護層(1)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	曲げ弾性率 GPa	2.5	4.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.9
評価	意匠性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	多角度光学値	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		0.75	0.74	0.77	0.55	0.61	0.65	0.85	0.78	0.77	0.77	0.93
		0.42	0.41	0.44	0.3	0.40	0.42	0.51	0.41	0.51	0.55	0.57
		0.13	0.12	0.14	0.10	0.10	0.12	0.18	0.23	0.21	0.29	0.11
マトリック感目視評価	◎◎	◎	◎◎	△	○	◎◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎◎
表面光沢度(%)	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	90◎	100◎
耐擦傷試験後残存光沢度(%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
耐候試験後残存光沢度(%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
成形サイクル(秒)	28	25	23	22	23	23	23	24	23	23	22	25

(1)なし:保護層なし、A:2 液熱硬化型塗料 A 由来の保護層あり、B:2 液熱硬化型塗料 B 由来の保護層あり。—:評価または添加せず。

[0121] [表2]

		実施例						
		13	14	15	16	17	18	
		二軸	二軸	二軸	二軸	二軸	二軸	
組成	ホリアミド(A)	100	100	100	100	100	100	
	ホリアミド(B)	—	—	—	—	—	—	
	ホリアミド(C)	3	3	3	3	3	3	
	ホリアミド(D)	—	—	—	—	—	—	
押出し機	押し出し機	—	—	—	—	—	—	
	ホリアミド 6	—	—	—	—	—	—	
	ホリアミド 612	—	—	—	—	—	—	
	アルミニウム系顔料(粒径 20 μm)	—	—	—	—	—	—	
層状珪酸塩(G)	アルミニウム系顔料(粒径 28 μm)	—	—	—	—	—	—	
	アルミニウム系顔料(粒径 35 μm)	—	—	—	—	—	—	
	パールマイカ	—	—	—	—	—	—	
	膨潤性フッ素雲母	10	—	4	4	4	4	
押出し	膨潤性フッ素雲母	—	4	—	—	—	—	
	モンロロナイト	—	—	—	—	—	—	
回転数	マトリックス顔料のフィード方法(トップ/サイド)	サイド	サイド	サイド	サイド	サイド	サイド	
	: サイドフィードの位置	X=0.5Y	X=0.5Y	X=0.5Y	X=0.5Y	X=0.3Y	X=0.5Y	
評価	曲げ弾性率	7.2	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	
	意匠性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
多角度光学値	多角度光学値	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	意匠性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	多角度光学値	0.78	0.73	0.81	0.8	0.65	0.67	
	意匠性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	多角度光学値	0.41	0.41	0.5	0.51	0.39	0.38	
	意匠性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
メタリック感目視評価	メタリック感目視評価	◎	◎	◎	◎	△	△	
	表面光沢度(%)	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	
耐擦傷試験後残存光沢度(%)	耐擦傷試験後残存光沢度(%)	—	—	95	96	—	—	
	耐候試験後残存光沢度(%)	—	—	75	91	—	—	
成形サイクル(秒)	成形サイクル(秒)	22	23	23	23	23	23	
	意匠性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

(1)なし:保護層なし、A:2 液熱硬化型塗料 A 由来の保護層あり、B:2 液熱硬化型塗料 B 由来の保護層あり。—:評価またはは追加せず。

[0122]

[表3]

		比較例										参考例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
組成	押し出し機											
	ホリアミド(A)	ホリアミド 6										単軸
	マトリックス顔料(B)	アルミニウム系顔料(粒径 20 μm)										単軸
	層状珪酸塩(C)	ハールマイカ										3
押出し	膨潤性アッ素雲母											4
	マトリックス顔料のフィード方法(トップ/サイド) : サイド/フィードの位置	トップ	トップ	トップ	トップ	トップ	サイド: X=0.5Y	サイド: X=0.5Y	トップ	トップ	トップ	トップ
保護層	回転数	200	200	400	400	400	400	200	200	200	200	200
	成形品保護層(1)	なし	なし	なし	なし	A	なし	なし	なし	なし	なし	なし
評価	曲げ弾性率	2.5	4.5	2.5	4.5	4.5	4.4	4.5	4.5	2.5	4.5	4.5
	意匠性	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	◎	◎	◎	◎
多角度光学値	$((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	$((L*15)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$	0.65	0.67	0.7	0.72	0.72	0.9	0.16	0.7	0.71	0.8	0.9
	$((L*25)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$	0.32	0.40	0.29	0.39	0.31	0.65	0	0.35	0.36	0.33	0.65
	$((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$	0.06	0.05	0.07	0.06	0.06	0.24	0.17	0.08	0.09	0.08	0.2
	$((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.06	0.17	0.02	0.02	0.02	0.05
マトリックス感目視評価	×	×	×	×	×	◎	×	×	×	×	×	◎◎
表面光沢度(%)	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	100◎	70×	100◎	100◎	90◎	-
耐擦傷試験後残存光沢度(%)	-	-	-	-	92	-	-	-	-	-	-	-
耐候試験後残存光沢度(%)	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-
成形サイクル(秒)	28	23	28	23	23	25	21	29	23	23	23	-

(1)なし:保護層なし、A:2 液熱硬化型塗料 A 由来の保護層あり、B:2 液熱硬化型塗料 B 由来の保護層あり。-:評価または添加せず。

[0123] 実施例1～18の樹脂組成物ペレットを用いると、メタリック感、光沢感、および意匠性に十分に優れた成形体を得ることができた。これらの実施例の中でも、特に実施例15、16の樹脂組成物ペレットを用いて得られた成形体は、表面保護層を有するため、耐擦傷性および耐候性にも優れていた。

[0124] 詳しくは実施例1～18と比較例1～10との比較より、ポリアミド樹脂組成物ペレットを、特定組成としつつ、メタリック顔料(B)を二軸押出機のサイドフィーダから投入して製造することにより、当該ペレットから構成される成形体は以下の特性を有した：

- ・当該成形体は、上記の(A1)～(E1)の式を満たす多角度光学特性が得られ、結果として良好なメタリック感を有した；
- ・当該成形体は良好な光沢性を有した；および
- ・当該成形体は良好な意匠性を有した。

[0125] 例えば、実施例1～3および5～16と実施例4、17および18との比較より、

ペレット組成が以下の条件を満たし、かつ以下の二軸押出機条件を満たすとき、当該ペレットから構成される成形体は、上記の(A2)～(E2)の式を満たす多角度光学特性が得られ、結果としてメタリック感がさらに向上することが明らかである：

- ・メタリック顔料(B)の含有量がポリアミド樹脂(A)100質量部に対して0.3～9質量部である；
- ・メタリック顔料を供給するサイドフィーダーが二軸押出機における適度な下流(すなわち、図1において、Xが0.4Y～0.75Yである位置)にある；
- ・二軸押出機のスクリー回転数が適度に低いとき(すなわち、当該回転数が100～250rpm(特に150～250rpm)である)。

[0126] 例えば、実施例1～3および6～16とこれらの実施例以外の実施例との比較より、ペレット組成が以下の条件を満たし、かつ以下の二軸押出機条件を満たすとき、当該ペレットから構成される成形体は、上記の(A3)～(

E3) の式を満たす多角度光学特性が得られ、結果としてメタリック感がさらに向上することが明らかである：

- ・メタリック顔料 (B) の含有量がポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対して1~9質量部である；
- ・メタリック顔料を供給するサイドフィーダーが二軸押出機における適度な下流 (例えば、図1において、Xが0.4 Y~0.75 Yである位置) にある；
- ・二軸押出機のスクリー回転数が適度に低い (例えば、当該回転数が100~250 rpm (特に150~250 rpm) である)。

[0127] また例えば、実施例1、3、6、および12とこれらの実施例以外の実施例との比較より、ペレット組成が以下の条件を満たし、所定の二軸押出機条件を満たすとき、当該ペレットから構成される成形体は、上記の(A4)~(E4)の式を満たす多角度光学特性が得られ、結果としてメタリック感がさらに向上することが明らかである：

- ・ポリアミド樹脂 (A) がポリアミド6である；
- ・メタリック顔料 (B) が平均粒子径10~25 μm のアルミニウムであり、その含有量がポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対して1質量部以上5質量部未満 (特に1~4質量部) である；
- ・層状珪酸塩 (C) が膨潤性フッ素雲母であり、その含有量がポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対して0~8質量部 (特に0~6質量部) である；
- ・メタリック顔料を供給するサイドフィーダーが二軸押出機における適度な下流 (例えば、図1において、Xが0.4 Y~0.75 Yである位置) にある；
- ・二軸押出機のスクリー回転数が適度に低い (例えば、当該回転数が100~250 rpm (特に150~250 rpm) である)。

[0128] 比較例1~5および8~10の樹脂組成物ペレットは、ポリアミド樹脂 (A) およびメタリック顔料 (B) を二軸押出機または単軸押出機のトップフィーダから投入して得たため、スクリー回転数を調整しても、所定の多角

度光学特性を満たさず、メタリック感が不良であった。

[0129] 比較例6の樹脂組成物ペレットは、メタリック顔料(B)の含有量が多すぎたため、意匠性が不良であった。

[0130] 比較例7の樹脂組成物ペレットは、メタリック顔料(B)を含有しなかったため、メタリック感が不良であった。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、自動車部品、電気、電子部品に好適に用いることができる。自動車部品としては、例えば、インストルメントパネルでのスピードメーター、タコメーター、燃料計、水温計、距離計等の各種計器類、カーステレオ、ナビゲーションシステム、エアコン周りの各種スイッチ、ボタン、センターコンソールでのシフトレバー、サイドブレーキの握り部、ドアトリム、アームレスト、ドアレバーが挙げられる。電気、電子部品としては、例えば、パソコン周辺の各種部品および筐体、携帯電話部品および筐体、その他OA機器部品等の電化製品用樹脂部品が挙げられる。

請求の範囲

[請求項1] ポリアミド樹脂 (A) 100質量部およびメタリック顔料 (B) 0.05～9質量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、
 該ポリアミド樹脂組成物を含む成形体が、該成形体表面の法線に対して入射角度 -45° として、得られた正反射の角度から受光角度を -15° 、 15° 、 25° 、 45° 、 75° 、 110° として、L*値 (D65光源/視野角 2°)を測定したときのそれぞれのL*値を、 (L^*-15) 、 (L^*15) 、 (L^*25) 、 (L^*45) 、 (L^*75) 、 (L^*110) とし、その各L*値のうち、最大のL*値を (L^*MAX) 、最小のL*値を (L^*MIN) としたとき、下記 $(A1) \sim (E1)$ の式を満たすことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

$$(A1) \quad ((L^*-15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.6$$

$$(B1) \quad ((L^*15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.5$$

$$(C1) \quad 0.8 \geq (L^*25)-(L^*MIN)/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.2$$

$$(D1) \quad 0.4 \geq ((L^*45)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.1$$

$$(E1) \quad 0.2 \geq ((L^*75)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN))$$

[請求項2] 前記各L*値が下記 $(A2) \sim (E2)$ の式を満たす、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

$$(A2) \quad ((L^*-15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.7$$

$$(B2) \quad ((L^*15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.6$$

$$(C2) \quad 0.7 \geq ((L^*25)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.4$$

$$(D2) \quad 0.4 \geq ((L^*45)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.1$$

$$(E2) \quad 0.2 \geq ((L^*75)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN))$$

[請求項3] さらに、ポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対して、層状珪酸塩 (C) を12質量部以下で含有する、請求項1または2に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項4] 前記メタリック顔料 (B) が、アルミニウムまたはパールマイカで

ある、請求項 1～3 いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項5] 前記層状珪酸塩 (C) が、膨潤性フッ素雲母またはモンモリロナイトである、請求項 1～4 いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項6] 前記メタリック顔料 (B) の含有量が、ポリアミド樹脂 (A) 100 質量部に対して、1 質量部以上 5 質量部未満である、請求項 1～5 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項7] 前記メタリック顔料 (B) の平均粒子径が 10～25 μm である、請求項 1～6 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項8] 前記各 L* 値が下記 (A3)～(E3) の式を満たし、
前記メタリック顔料 (B) の含有量がポリアミド樹脂 (A) 100 質量部に対して 1～9 質量部である、請求項 1～7 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

$$(A3) \quad ((L^*-15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.7$$

$$(B3) \quad ((L^*15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.6$$

$$(C3) \quad 0.68 \geq ((L^*25)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.41$$

$$(D3) \quad 0.4 \geq ((L^*45)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.11$$

$$(E3) \quad 0.2 \geq ((L^*75)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN))$$

[請求項9] 前記各 L* 値が下記 (A4)～(E4) の式を満たし、
前記ポリアミド樹脂 (A) がポリアミド 6 であり、
前記メタリック顔料 (B) が平均粒子径 10～25 μm のアルミニウムであり、その含有量がポリアミド樹脂 (A) 100 質量部に対して 1 質量部以上 5 質量部未満であり、

前記層状珪酸塩 (C) が膨潤性フッ素雲母であり、その含有量がポリアミド樹脂 (A) 100 質量部に対して 0～8 質量部である、請求項 1～7 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

$$(A4) \quad ((L^*-15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.72$$

$$(B4) \quad ((L^*15)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.62$$

$$(C4) \quad 0.67 \geq ((L^*25)-(L^*MIN))/((L^*MAX)-(L^*MIN)) \geq 0.42$$

$$(D4) \quad 0.2 \geq ((L*45)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN)) \geq 0.12$$

$$(E4) \quad 0.06 \geq ((L*75)-(L*MIN))/((L*MAX)-(L*MIN))$$

[請求項10] ポリアミド樹脂 (A) およびメタリック顔料 (B) を二軸押出機により溶融混練する、ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

前記ポリアミド樹脂 (A) を前記二軸押出機のトップフィーダより供給し、

前記メタリック顔料 (B) を、前記ポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対して0.05～9質量部の量で、前記二軸押出機のサイドフィーダより供給する、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項11] 前記二軸押出機の押出方向において、前記トップフィーダから前記サイドフィーダまでの距離Xが、前記トップフィーダから吐出口までの距離をYとしたとき、0.25Y～0.9Yである、請求項10に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項12] 前記二軸押出機のスクリー回転数が100～300rpmである、請求項10または11に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項13] 前記ポリアミド樹脂 (A) を構成するモノマー成分の重合反応を、層状珪酸塩 (C) の存在下でおこない、

前記ポリアミド樹脂組成物中の前記層状珪酸塩 (C) の含有量が、ポリアミド樹脂 (A) 100質量部に対して、12質量部以下である、請求項10～12のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項14] 請求項1～9いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を製造する、請求項10～13のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

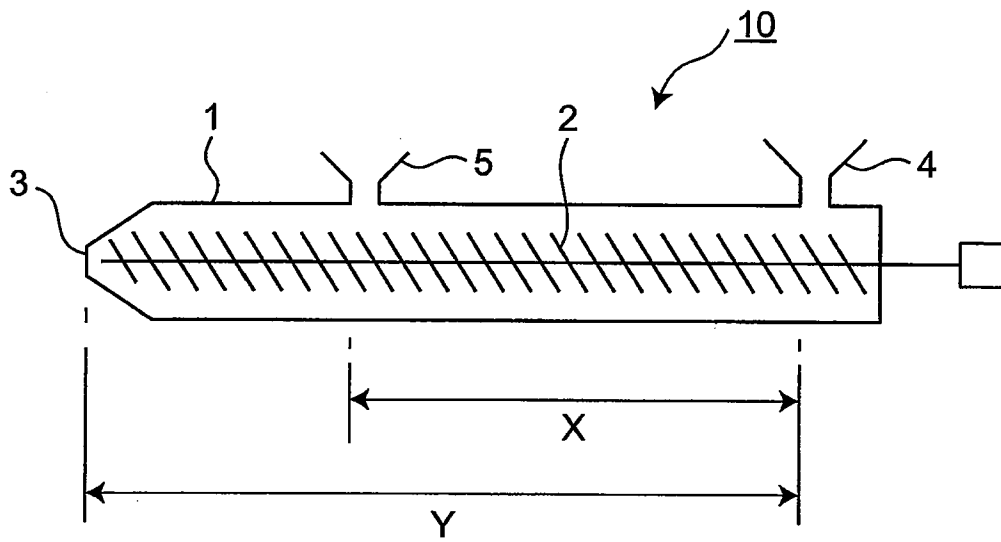
[請求項15] 請求項10～14のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法により製造された、請求項1～9のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項16] 請求項1～9のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を成形して

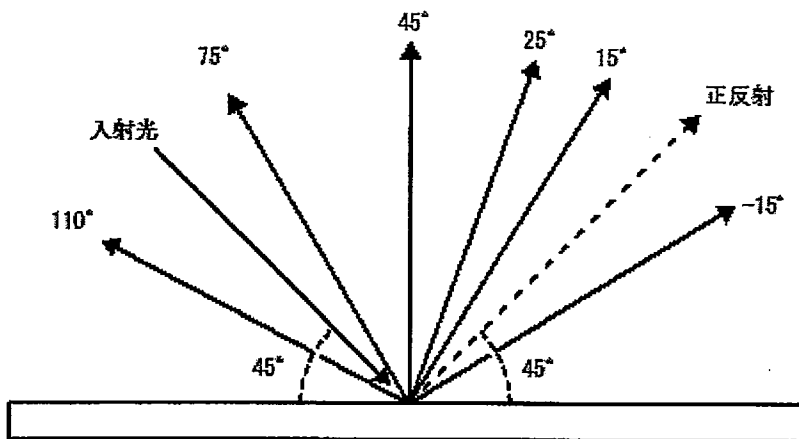
なる成形体。

[請求項17] 前記成形体の表面に保護層を有する、請求項16に記載の成形体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/015171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08J3/20 (2006.01) i, C08L77/02 (2006.01) i, C08K3/08 (2006.01) i, C08K3/34 (2006.01) i FI: C08L77/02, C08K3/08, C08K3/34, C08J3/20CCFG 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) Int.Cl. C08J3/20, C08L77/02, C08K3/08, C08K3/34										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:70%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1971-2021</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1996-2021</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1994-2021</td> </tr> </table>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	Published registered utility model applications of Japan	1994-2021
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996									
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021									
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021									
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021									
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.								
X Y	JP 2007-269890 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 October 2007 (2007-10-18), abstract, claim 1, paragraph [0053], examples	1-12, 14-17 3, 5, 9, 13								
X Y	CN 108976783 A (SHANGHAI KUMHO SUNNY PLASTICS CO., LTD.) 11 December 2018 (2018-12-11), abstract, claims, paragraphs [0029]-[0050], [0069], [0070] paragraphs [0004], [0070]	1-11, 13-17 3, 5, 9, 13								
X Y	JP 2014-198796 A (UNITIKA LTD.) 23 October 2014 (2014-10-23), abstract, claims, paragraphs [0028], [0046]-[0056] abstract, claims, paragraphs [0029], [0050]-[0052]	1-17 3, 5, 9, 13								
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width:50%; border:none;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.									
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> * 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 </td> <td style="width:50%; border:none;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 03 June 2021		Date of mailing of the international search report 29 June 2021								
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/JP2021/015171

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-319521 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 21 November 2000 (2000-11-21), claims, paragraph [0005], tables 1, 2, examples 1-5, fig. 1	1-9, 15-17
X	JP 2013-169655 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 02 September 2013 (2013-09-02), claims, paragraph [0012], table 1, examples 1, 3, 4, 6-9, 11, 12, fig. 1	1-8, 15-17
Y	JP 2014-80574 A (UNITIKA LTD.) 08 May 2014 (2014-05-08), claims, examples	3, 5, 9, 13
P, X	JP 2020-204024 A (UNITIKA LTD.) 24 December 2020 (2020-12-24), abstract, claims, examples	1-9, 15-17
P, X	WO 2020/090741 A1 (UNITIKA LTD.) 07 May 2020 (2020-05-07), abstract, claims, examples	1-9, 15-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/015171

JP 2007-269890 A	18 October 2007	(Family: none)
CN 108976783 A	11 December 2018	WO 2019/242126 A1
JP 2014-198796 A	23 October 2014	(Family: none)
JP 2000-319521 A	21 November 2000	(Family: none)
JP 2013-169655 A	02 September 2013	(Family: none)
JP 2014-80574 A	08 May 2014	CN 103694692 A
JP 2020-204024 A	24 December 2020	(Family: none)
WO 2020/090741 A1	07 May 2020	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/20(2006.01)i; C08L 77/02(2006.01)i; C08K 3/08(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i FI: C08L77/02; C08K3/08; C08K3/34; C08J3/20 C CFG		
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）） C08J3/20; C08L77/02; C08K3/08; C08K3/34 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-269890 A (東レ株式会社) 18.10.2007 (2007 - 10 - 18) 要約、請求項1、段落0053、実施例	1-12, 14-17
Y		3, 5, 9, 13
X	CN 108976783 A (SHANGHAI KUMHO SUNNY PLASTICS CO., LTD.) 11.12.2018 (2018 - 12 - 11) 要約、クレーム、段落0029-0050, 0069-0070	1-11, 13-17
Y	段落0004, 0070	3, 5, 9, 13
X	JP 2014-198796 A (ユニチカ株式会社) 23.10.2014 (2014 - 10 - 23) 要約、特許請求の範囲、段落0028, 0046-0056	1-17
Y	要約、特許請求の範囲、段落0029, 0050-0052	3, 5, 9, 13
X	JP 2000-319521 A (大日精化工業株式会社) 21.11.2000 (2000 - 11 - 21) 特許請求の範囲、段落0005、表1-2、実施例1-5、図1	1-9, 15-17
X	JP 2013-169655 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 02.09.2013 (2013 - 09 - 02) 特許請求の範囲、段落0012、表1、実施例1, 3-4, 6-9, 11-12、図1	1-8, 15-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 03.06.2021	国際調査報告の発送日 29.06.2021	
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） 土橋 敬介 4J 3839 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-80574 A (ユニチカ株式会社) 08.05.2014 (2014 - 05 - 08) 特許請求の範囲、実施例	3, 5, 9, 13
P, X	JP 2020-204024 A (ユニチカ株式会社) 24.12.2020 (2020 - 12 - 24) 要約、特許請求の範囲、実施例	1-9, 15-17
P, X	WO 2020/090741 A1 (ユニチカ株式会社) 07.05.2020 (2020 - 05 - 07) 要約、請求の範囲、実施例	1-9, 15-17

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/015171

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-269890 A	18.10.2007	(ファミリーなし)	
CN 108976783 A	11.12.2018	WO 2019/242126 A1	
JP 2014-198796 A	23.10.2014	(ファミリーなし)	
JP 2000-319521 A	21.11.2000	(ファミリーなし)	
JP 2013-169655 A	02.09.2013	(ファミリーなし)	
JP 2014-80574 A	08.05.2014	CN 103694692 A	
JP 2020-204024 A	24.12.2020	(ファミリーなし)	
WO 2020/090741 A1	07.05.2020	(ファミリーなし)	