

(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
2024年7月18日(18.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/150652 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/06 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08G 69/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046335
- (22) 国際出願日: 2023年12月25日(25.12.2023)
- (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 2023-002120 2023年1月11日(11.01.2023) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 下村 祐貴 (SHIMOMURA Yuki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 小田 尚史(ODA Takafumi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 小黒 葉月(OGURO Hatsuki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 大塚 浩介(OTSUKA Kosuke); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物および成形品

(57) Abstract: Provided are a resin composition and a molded article. The resin composition contains 75-99 parts by mass of a polyamide resin (A) and 1-25 parts by mass of a polyamide resin (B). The polyamide resin (A) includes diamine-derived structural units and dicarboxylic acid-derived structural units, 70 mol% or more of the diamine-derived structural units are derived from bis(aminomethyl)cyclohexane, and 70 mol% or more of the dicarboxylic acid-derived structural units are derived from C4-20 α,ω -straight chain aliphatic dicarboxylic acid. The polyamide resin (B) includes diamine-derived structural units and dicarboxylic acid-derived structural units, 70 mol% or more of the diamine-derived structural units are derived from C4-20 aliphatic diamine, and 70 mol% or more of the dicarboxylic acid-derived structural units are derived from terephthalic acid.

(57) 要約: (A) ポリアミド樹脂75~99質量部と、(B) ポリアミド樹脂25~1質量部とを含み、(A) ポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がビスアミノメチルシクロヘキサンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4~20の α,ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、(B) ポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4~20の脂肪族ジアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上がテレフタル酸に由来する、樹脂組成物。成形品の提供。

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)）

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物および成形品

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物および成形品に関する。特に、ポリアミド樹脂を主要成分とする樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ナイロン6やナイロン66に代表される結晶性のポリアミド樹脂は、靱性、耐化学薬品性、電気特性等の優れた特性や溶融成形加工の容易性から、エンジニアリングプラスチックとして自動車部品、機械部品、電機・電子機器部品等の用途に幅広く使用されている。

ここで、ポリアミド樹脂を射出成形する場合等においては、結晶化速度が速いことが求められる場合がある。例えば、特許文献1には、結晶化速度が速いポリアミド樹脂組成物として、キシリレンジアミンとセバシン酸とから得られる(A)ポリアミド樹脂とポリアミド66(B)を含有してなるポリアミド樹脂組成物であって、ポリアミド66(B)の融点が(A)ポリアミド樹脂の融点より50℃を超えて高く、かつ、(A)ポリアミド樹脂の結晶化温度とポリアミド66(B)の結晶化温度の温度差が50℃以下であることを特徴とす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

[0003] 特許文献1：特開2012-062417号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述の通り、結晶化速度が相対的に遅いポリアミド樹脂に、結晶化速度が相対的に速いポリアミド樹脂を配合して、ポリアミド樹脂組成物の結晶化速度を速くすることが検討されている。

しかしながら、結晶化速度を速くすると、通常は、樹脂組成物のガラス転

移温度（T_g）が低くなってしまいう傾向にある。

本発明は、かかる課題を解決することを目的とするものであって、高いガラス転移温度を維持しつつ、結晶化速度が速い樹脂組成物、および、成形品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

[0005] 上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、ビスアミノメチルシクロヘキサンと脂肪族ジカルボン酸等から構成されるポリアミド樹脂に、脂肪族ジアミンとテレフタル酸等から構成されるポリアミド樹脂を所定の比率でブレンドすることにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、下記手段により、上記課題は解決された。

<1> (A) ポリアミド樹脂 75～99質量部と、(B) ポリアミド樹脂 25～1質量部とを含み、

前記(A) ポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がビスアミノメチルシクロヘキサンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、

前記(B) ポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4～20の脂肪族ジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上がテレフタル酸に由来する、

樹脂組成物。

<2>前記(A) ポリアミド樹脂において、前記ビスアミノメチルシクロヘキサンが、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンおよび/または1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサンを含む、<1>に記載の樹脂組成物。

<3>前記(A) ポリアミド樹脂において、前記炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸が、アジピン酸を含む、<1>または<2>に記載の樹脂組成物。

<4>前記(B)ポリアミド樹脂において、前記炭素数4~20の脂肪族ジアミンが、1,6-ヘキサンジアミン、1,9-ノナンジアミン、および、1,10-デカンジアミンから選択される少なくとも1種を含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<5>前記(A)ポリアミド樹脂において、前記ビスアミノメチルシクロヘキサンが、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンおよび/または1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサンを含み、前記炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸が、アジピン酸を含み、前記(B)ポリアミド樹脂において、前記炭素数4~20の脂肪族ジアミンが、1,6-ヘキサンジアミン、1,9-ノナンジアミン、および、1,10-デカンジアミンから選択される少なくとも1種を含む、<1>に記載の樹脂組成物。

<6>前記樹脂組成物の示差走査熱量測定(DSC)に従ったガラス転移温度(T_g)が100~200℃である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<7>前記樹脂組成物の示差走査熱量測定(DSC)に従った融点(T_m)と降温時結晶化温度(T_{cc})の差(T_m-T_{cc})が5~35℃である、<1>~<6>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<8>さらに、強化フィラーを含む、<1>~<7>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<9><1>~<8>のいずれか1つに記載の樹脂組成物から形成された成形品。

発明の効果

[0006] 本発明により、高いガラス転移温度を維持しつつ、結晶化速度が速い樹脂組成物、および、成形品を提供可能になった。

発明を実施するための形態

[0007] 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。なお、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、本発明は本実施形態のみに限定されない。

なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書において、各種物性値および特性値は、特に述べない限り、23℃におけるものとする。

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、特に述べない限り、特開2018-165298号公報の段落0047の記載に従って測定することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

本明細書で示す規格で説明される測定方法等が年度によって異なる場合、特に述べない限り、2022年1月1日時点における規格に基づくものとする。

[0008] 本明細書において、ビスアミノメチルシクロヘキサンをBACと、シクロヘキサンジカルボン酸をCHDAと示すことがある。

[0009] 本実施形態の樹脂組成物は、(A) ポリアミド樹脂75～99質量部と、(B) ポリアミド樹脂25～1質量部とを含み、前記(A) ポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がビスアミノメチルシクロヘキサンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、前記(B) ポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4～20の脂肪族ジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上がテレフタル酸に由来することを特徴とする。

このような構成とすることにより、高いガラス転移温度を維持しつつ、結晶化速度が速い樹脂組成物が得られる。特に、結晶化速度の遅いポリアミド樹脂に、結晶化速度の速いポリアミド樹脂を配合すれば、結晶化速度が速くなることは知られているが、通常は、ガラス転移温度が低くなってしまっていた。本実施形態においては、高いガラス転移温度を達成しつつ、結晶化速度が速い樹脂組成物が得られた点で価値が高い。

[0010] < (A) ポリアミド樹脂 >

(A) ポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がビスアミノメチルシクロヘキサンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する。ここで、ジアミン由来の構成単位の合計は100モル%であり、ジカルボン酸由来の構成単位の合計も100モル%である。

[0011] (A) ポリアミド樹脂においては、前記ジアミン由来の構成単位の80モル%以上がビスアミノメチルシクロヘキサンに由来することが好ましく、用途等に応じて、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、一層好ましくは99モル%以上がビスアミノメチルシクロヘキサンに由来する。

ビスアミノメチルシクロヘキサンは、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンおよび/または1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサンであることが好ましい。

ビスアミノメチルシクロヘキサンの好ましい第一の実施形態は、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを含む場合である。

ビスアミノメチルシクロヘキサンの好ましい第二の実施形態は、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサンを含む場合である。

ビスアミノメチルシクロヘキサンの好ましい第三の実施形態は、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンおよび1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサンの混合物を含む場合である。

[0012] (A) ポリアミド樹脂において、前記ビスアミノメチルシクロヘキサンのトランス体の比率（トランス体とシス体の合計を100モル%としたときの比率）が、例えば、0モル%以上であり、さらには、10モル%以上、20モル%以上、25モル%以上、30モル%以上、35モル%以上、40モル%以上、また、例えば、100モル%以下、50モル%以下、45モル%以下、40モル%以下、35モル%以下、30モル%以下、25モル%以下、

20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、3モル%以下であってもよい。

特に、ビスアミノメチルシクロヘキサンが1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンであるときは、トランス体の比率は0~50モル%であることが好ましく、0~20モル%であってもよく、0~10モル%であってもよい。前記下限値以上とすることにより、成形時に熱劣化しにくくすることができる。

一方、ビスアミノメチルシクロヘキサンが1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサンであるときは、トランス体の比率は35~55モル%であることが好ましく、40~50モル%であることがより好ましい。前記上限値以下とすることにより、成形時に熱劣化しにくくすることができる。

[0013] (A) ポリアミド樹脂において、ビスアミノメチルシクロヘキサン以外のジアミンとしては、脂肪族ジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン以外の脂環式ジアミン、および芳香族ジアミンが例示される。

[0014] 脂肪族ジアミンとしては、炭素数が6~12の脂肪族ジアミンが好ましく、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタレンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミンの直鎖脂肪族ジアミン、2-メチル-1, 8-オクタレンジアミン、4-メチル-1, 8-オクタレンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン、2, 2, 4- / 2, 4, 4-トリメチルヘキサレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1, 7-ヘプタンジアミンなどの分岐鎖状脂肪族ジアミンが例示される。

ビスアミノメチルシクロヘキサン以外の脂環式ジアミンとしては、イソホロンジアミン、4, 4'-チオビス(シクロヘキサン-1-アミン)、4, 4'-チオビス(シクロヘキサン-1-アミン)等が例示される。

芳香族ジアミンとしては、キシリレンジアミン等が例示される。

[0015] (A) ポリアミド樹脂においては、前記ジカルボン酸由来の構成単位の8

0モル%以上が炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来することが好ましく、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、一層好ましくは99モル%以上が炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する。

前記炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数4～15の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸であることが好ましく、炭素数4～8の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸であることがより好ましい。

前記炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸等が例示され、アジピン酸、セバシン酸またはドデカン二酸が好ましく、アジピン酸またはセバシン酸がより好ましく、アジピン酸がさらに好ましい。

[0016] 炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸等のフタル酸化合物、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸といったナフタレンジカルボン酸の異性体等を例示することができ、1種または2種以上を混合して使用できる。

[0017] 本実施形態で用いる(A)ポリアミド樹脂の第一の実施形態は、ジアミン由来の構成単位の90モル%以上(好ましくは95モル%以上、より好ましくは99モル%以上)がビスアミノメチルシクロヘキサンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上(好ましくは95モル%以上、より好ましくは99モル%以上)がアジピン酸に由来する形態である。本実施形態において、ビスアミノメチルシクロヘキサンは、1, 3-ビスアミノメチ

ルシクロヘキサンおよび／または1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサンが好ましい。

[0018] 本実施形態で用いる(A)ポリアミド樹脂の第二の実施形態は、ジアミン由来の構成単位の90モル%以上(好ましくは95モル%以上、より好ましくは99モル%以上)がビスアミノメチルシクロヘキサンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の、99~70モル%が炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、1~30モル%がシクロヘキサンジカルボン酸(好ましくは1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸)に由来する(但し、炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位とシクロヘキサンジカルボン酸に由来する構成単位の合計が100モル%を超えることは無い)形態である。ここで、ジカルボン酸由来の構成単位中のシクロヘキサンジカルボン酸に由来する構成単位の割合は、5モル%以上であることが好ましく、また、20モル%以下であることがより好ましく、15モル%以下であることがさらに好ましい。

[0019] 本実施形態で用いる(A)ポリアミド樹脂は、ジアミン単位とジカルボン酸単位とを主成分とするが、これら以外のモノマー単位を含むことを排除するものではなく、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸単位を含んでいてもよいことは言うまでもない。ここで主成分とは、(A)ポリアミド樹脂を構成するモノマー単位のうち、ジアミン単位とジカルボン酸単位の合計数が全モノマー単位のうち最も多いことをいう。本実施形態では、(A)ポリアミド樹脂における、ジアミン単位とジカルボン酸単位の合計は、全モノマー単位の90.0質量%以上を占めることが好ましく、95.0質量%以上を占めることがより好ましい。

[0020] 本実施形態で用いる(A)ポリアミド樹脂は、数平均分子量(M_n)の下限が、5,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましい。上記 M_n の上限は、100,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましく、30,000以下がさらに好ましい。

本実施形態の樹脂組成物が（A）ポリアミド樹脂を2種以上含む場合、そのM_nは、混合物のM_nとする。（B）ポリアミド樹脂についても同様である。

[0021] 本実施形態で用いる（A）ポリアミド樹脂は、融点が210℃以上であることが好ましく、240℃以上であることがより好ましく、250℃以上であることがさらに好ましく、260℃以上であることが一層好ましい。前記融点の上限値としては、特に定めるものではないが、290℃以下が実際的である。

本実施形態の樹脂組成物が（A）ポリアミド樹脂を2種以上含む場合、その融点は、最も高いポリアミドの融点とする。（B）ポリアミド樹脂についても同様である。

（A）ポリアミド樹脂のガラス転移温度は、90℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましく、105℃以上であることがさらに好ましい。前記ガラス転移温度の上限値としては、特に定めるものではないが、150℃以下が実際的である。

本実施形態の樹脂組成物が（A）ポリアミド樹脂を2種以上含む場合、そのガラス転移温度は、最も高いガラス転移温度のポリアミドとする。（B）ポリアミド樹脂についても同様である。

ポリアミド樹脂（A）の融点およびガラス転移温度は、後述する実施例の記載に従って測定される。

[0022] <（B）ポリアミド樹脂>

本実施形態の樹脂組成物は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4～20の脂肪族ジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上がテレフタル酸に由来する、（B）ポリアミド樹脂を含む。ここで、ジアミン由来の構成単位の合計は100モル%であり、ジカルボン酸由来の構成単位の合計も100モル%である。

[0023] （B）ポリアミド樹脂においては、前記ジアミン由来の構成単位の80モ

ル%以上が炭素数4～20の脂肪族ジアミン（好ましくは炭素数4～20の直鎖脂肪族ジアミン）に由来することが好ましく、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、一層好ましくは99モル%以上が炭素数4～20の脂肪族ジアミン（好ましくは炭素数4～20の直鎖脂肪族ジアミン）に由来する。

[0024] 前記炭素数4～20の脂肪族ジアミンは、炭素数5～12の直鎖脂肪族ジアミンであることが好ましく、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサジアンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、および、1,10-デカンジアミンからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、1,6-ヘキサジアンジアミン、1,9-ノナンジアミンまたは1,10-デカンジアミンであることがさらに好ましく、1,9-ノナンジアミンまたは1,10-デカンジアミンであることが一層好ましく、1,10-デカンジアミンであることがより一層好ましい。

[0025] 炭素数4～20の脂肪族ジアミン以外のジアミンとしては、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、2,2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（アミノメチル）デカリン、ビス（アミノメチル）トリシクロデカン等の脂環式ジアミン、ビス（4-アミノフェニル）エーテル、パラフェニレンジアミン、ビス（アミノメチル）ナフタレン等の芳香環を有するジアミン等を例示することができ、1種または2種以上を混合して使用できる。

[0026] （B）ポリアミド樹脂においては、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上がテレフタル酸に由来し、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、一層好ましくは99モル%以上が炭素数4～20の脂肪族ジアミンに由来する。

[0027] また、テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、ピメリン酸、スベリン

酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の直鎖脂肪族ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、イソフタル酸、オルソフタル酸等のフタル酸化合物、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸等を例示することができ、1種または2種以上を混合して使用できる。

[0028] (B) ポリアミド樹脂の好ましい実施形態は、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上（好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、一層好ましくは99モル%以上）が炭素数5～12の直鎖脂肪族ジアミン（好ましくは、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、および、1, 10-デカンジアミンから選択される少なくとも1種、より好ましくは、1, 9-ノナンジアミン、および、1, 10-デカンジアミンから選択される少なくとも1種、さらに好ましくは、1, 10-デカンジアミン）に由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上（好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、一層好ましくは99モル%以上）がテレフタル酸に由来する形態である。

また、上記実施形態において、ジカルボン酸由来の構成単位の一部がシクロヘキサンジカルボン酸に由来する構成単位であってもよい。この場合、シクロヘキサンジカルボン酸に由来する構成単位の割合は、5モル%以上であることが好ましく、また、20モル%以下であることがより好ましく、15モル%以下であることがさらに好ましい。

[0029] 本実施形態で用いる(B)ポリアミド樹脂は、ジアミン単位とジカルボン酸単位とを主成分とするが、これら以外のモノマー単位を含むことを排除す

るものではなく、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸単位を含んでいてもよいことは言うまでもない。ここで主成分とは、(B) ポリアミド樹脂を構成するモノマー単位のうち、ジアミン単位とジカルボン酸単位の合計数が全モノマー単位のうち最も多いことをいう。本実施形態では、(B) ポリアミド樹脂における、ジアミン単位とジカルボン酸単位の合計は、全モノマー単位の90.0質量%以上を占めることが好ましく、95.0質量%以上を占めることがより好ましい。

[0030] 本実施形態で用いる(B) ポリアミド樹脂は、数平均分子量(M_n)の下限が、5,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましく、20,000以上であることがさらに好ましい。上記M_nの上限は、100,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましく、30,000以下がさらに好ましい。

[0031] 本実施形態で用いる(B) ポリアミド樹脂は、融点が290℃以上であることが好ましく、300℃以上であることがより好ましく、310℃以上であることがさらに好ましい。前記融点の上限値としては、特に定めるものではないが、330℃以下が実際的である。

(B) ポリアミド樹脂のガラス転移温度は、120℃以上であることが好ましく、130℃以上であることがより好ましく、140℃以上であることがさらに好ましい。前記ガラス転移温度の上限値としては、特に定めるものではないが、170℃以下が実際的である。

ポリアミド樹脂(B)の融点およびガラス転移温度は、後述する実施例の記載に従って測定される。

[0032] <(A) ポリアミド樹脂と(B) ポリアミド樹脂のブレンド比>

本実施形態の樹脂組成物は、(A) ポリアミド樹脂75~99質量部と(B) ポリアミド樹脂25~1質量部とを含む。本実施形態においては、(A) ポリアミド樹脂と(B) ポリアミド樹脂の合計を100質量部としたとき、(A) ポリアミド樹脂75~99質量部と(B) ポリアミド樹脂25~1

質量部とを含むことが好ましく、(A) ポリアミド樹脂 75～95 質量部と (B) ポリアミド樹脂 25～5 質量部とを含むことがより好ましく、(A) ポリアミド樹脂 80～95 質量部と (B) ポリアミド樹脂を 20～5 質量部とを含むことがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、本実施形態の効果がより効果的に発揮される。

本実施形態の樹脂組成物は、また、強化フィラーを含まない場合、(A) ポリアミド樹脂と (B) ポリアミド樹脂の合計が、樹脂組成物の 90 質量%以上を占めることが好ましく、95 質量%以上を占めることがより好ましく、97 質量%以上を占めることがさらに好ましい。

また、本実施形態の樹脂組成物は、強化フィラーを含む場合、(A) ポリアミド樹脂と (B) ポリアミド樹脂の合計が、樹脂組成物の強化フィラーを除いた成分の 90 質量%以上を占めることが好ましく、95 質量%以上を占めることがより好ましく、97 質量%以上を占めることがさらに好ましい。

(A) ポリアミド樹脂および (B) ポリアミド樹脂は、それぞれ 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0033] <他のポリアミド樹脂>

本実施形態の樹脂組成物は、(A) ポリアミド樹脂および (B) 以外の他のポリアミド樹脂を含んでいてもよし、含んでいなくてもよい。他のポリアミド樹脂は、脂肪族ポリアミド樹脂であっても、半芳香族ポリアミド樹脂であってもよい。

脂肪族ポリアミド樹脂としては、ポリアミド 6、ポリアミド 66、ポリアミド 46、ポリアミド 6/66 (ポリアミド 6 成分およびポリアミド 66 成分からなる共重合体)、ポリアミド 610、ポリアミド 612、ポリアミド 410、ポリアミド 1010、ポリアミド 11、ポリアミド 12、ポリアミド 9C (1, 9-ノナンジアミンと 2-メチル-1, 8-オクタンジアミンからなる混合ジアミンと 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸からなるポリアミド) が例示される。

半芳香族ポリアミド樹脂としては、ポリアミド6 I、ポリアミド6 T / 6 I、ポリアミド9 N（1，9-ノナンジアミンと2-メチル-1，8-オクタジアンからなる混合ジアミンと2，6-ナフタレンジカルボン酸からなるポリアミド）、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合物であるMXD6、メタキシリレンジアミンとアジピン酸とイソフタル酸の重縮合物であるMXD6 I、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合物であるMP6、メタキシリレンジアミンとセバシン酸の重縮合物であるMXD10、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンとセバシン酸の重縮合物であるMP10、パラキシリレンジアミンとセバシン酸の重縮合物であるPXD10などが例示される。

[0034] 本実施形態の樹脂組成物が、他のポリアミド樹脂を含む場合、その含有量は、本実施形態の樹脂組成物に含まれる（A）ポリアミド樹脂および（B）の合計100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であってもよく、また、30質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることがさらに好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、他のポリアミド樹脂を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0035] 本実施形態の樹脂組成物は、（A）ポリアミド樹脂および（B）以外の他のポリアミド樹脂を実質的に含まない構成とすることができる。実質的に含まないとは、他のポリアミド樹脂の含有量が、（A）ポリアミド樹脂および（B）の合計100質量部に対し、5質量部未満であることをいい、1質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以下であることがより好ましく、0.01質量部以下であることがさらに好ましい。

[0036] <強化フィラー>

本実施形態の樹脂組成物は、強化フィラーを含んでいてもよい。強化フィラーを含有することにより、得られる成形品の機械的強度を向上させること

ができる。

本実施形態で用いることができる強化フィラーは、その種類等、特に定めるものではなく、繊維、フィラー、フレーク、ビーズ等のいずれであってもよいが、繊維が好ましい。

[0037] 強化フィラーが繊維である場合、短繊維であってもよいし、長繊維であってもよい。

強化フィラーが短繊維やフィラー、ビーズ等の場合、本実施形態の樹脂組成物は、ペレット、前記ペレットを粉末化したもの、および前記ペレットから成形されるフィルム等が例示される。

強化フィラーが長繊維の場合、強化フィラーは、いわゆる、UD材 (Uni-Directional) 用の長繊維、織物および編み物等のシート状の長繊維などが例示される。これらの長繊維を用いる場合、本実施形態の樹脂組成物の強化フィラー以外の成分を、前記シート状の長繊維である強化フィラーに含浸させて、シート状の樹脂組成物 (例えば、プリプレグ) とすることができる。

[0038] 強化フィラーの原料は、ガラス、炭素 (炭素繊維等)、アルミナ、ボロン、セラミック、金属 (スチール等)、アスベスト、クレイ、ゼオライト、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機物、および、植物 (ケナフ (Kenaf)、竹等を含む)、アラミド、ポリオキシメチレン、芳香族ポリアミド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、超高分子量ポリエチレン等の有機物などが挙げられ、ガラスが好ましい。

[0039] 本実施形態の樹脂組成物は、強化フィラーとして、ガラス繊維を含むことが好ましい。

ガラス繊維は、Aガラス、Cガラス、Eガラス、Rガラス、Dガラス、Mガラス、Sガラスなどのガラス組成から選択され、特に、Eガラス (無アルカリガラス) が好ましい。

ガラス繊維は、長さ方向に直角に切断した断面形状が真円状または多角形状の繊維状の材料をいう。ガラス繊維は、単繊維の数平均繊維径が通常1～

25 μm 、好ましくは5～17 μm である。数平均繊維径を1 μm 以上とすることにより、樹脂組成物の成形加工性がより向上する傾向にある。数平均繊維径を25 μm 以下とすることにより、得られる成形体の外観が向上し、補強効果も向上する傾向にある。ガラス繊維は、単繊維または単繊維を複数本撚り合わせたものであってもよい。

ガラス繊維の形態は、単繊維や複数本撚り合わせたものを連続的に巻き取ったガラスローピング、長さ1～10 mmに切りそろえたチョップドストランド（すなわち、数平均繊維長1～10 mmのガラス繊維）、長さ10～500 μm 程度に粉碎したミルドファイバー（すなわち、数平均繊維長10～500 μm のガラス繊維）などのいずれであってもよいが、長さ1～10 mmに切りそろえたチョップドストランドが好ましい。ガラス繊維は、形態が異なるものを併用することもできる。

また、ガラス繊維としては、異形断面形状を有するものも好ましい。この異形断面形状とは、繊維の長さ方向に直角な断面の長径／短径比で示される扁平率が、例えば、1.5～10であり、中でも2.5～10、さらには2.5～8、特に2.5～5であることが好ましい。

[0040] ガラス繊維は、本実施形態の樹脂組成物の特性を大きく損なわない限り、樹脂成分との親和性を向上させるために、例えば、シラン系化合物、エポキシ系化合物、ウレタン系化合物などで表面処理したもの、酸化処理したものであってもよい。

[0041] 本実施形態の樹脂組成物は、強化フィラー（好ましくはガラス繊維）を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる成形体の機械的強度がより上昇する傾向にある。また、前記強化フィラー（好ましくはガラス繊維）の含有量は、樹脂組成物中、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、45質量%以下であることがさらに好ましく、さらには、用途等に応じて、40質量%以下、35質

量%以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、成形体外観が向上し、かつ、樹脂組成物の流動性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は強化フィラー（好ましくはガラス繊維）を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0042] <核剤>

本実施形態の樹脂組成物は、核剤を含んでいてもよい。核剤を含むことにより、結晶化速度を速くすることができる。

[0043] 核剤は、熔融加工時に未熔融であり、冷却過程において結晶の核となり得るものであれば、特に限定されず、有機核剤でも、無機核剤でもよく、無機核剤であることが好ましい。

無機核剤としては、グラファイト、二硫化モリブデン、硫酸バリウム、タルク、炭酸カルシウム、燐酸ソーダ、マイカおよびカオリンが例示され、タルクおよび炭酸カルシウムから選択される少なくとも1種であることがより好ましく、タルクがさらに好ましい。

有機核剤としては、特に限定されるものではなく、公知の核剤を使用できるが、例えば核剤はジベンジリデンソルビトール系核剤、ノニトール系核剤、リン酸エステル塩系核剤、ロジン系核剤、安息香酸金属塩系核剤等から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

核剤の数平均粒子径は、下限値が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。核剤の数平均粒子径は、上限値が、 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $28\ \mu\text{m}$ 以下であることが一層好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以下であることがより一層好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに一層好ましい。数平均粒子径を $40\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、核剤の配合量に比して、核となる核剤の数が多くなるため、結晶構造がより安定化する傾向にある。

[0044] 本実施形態の樹脂組成物における核剤の含有量は、ポリアミド樹脂の合計量（（A）ポリアミド樹脂、（B）ポリアミド樹脂、および、他のポリアミ

ド樹脂) 100質量部に対し、0.1質量部以上であり、0.5質量部以上であることが好ましく、0.9質量部以上であることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の結晶状態をより十分に安定させることができる。また、本実施形態の樹脂組成物における核剤の含有量は、ポリアミド樹脂の合計量100質量部に対し、10質量部以下であり、5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましい。

本実施形態の樹脂組成物が核剤を含む場合、核剤を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0045] <他の成分>

本実施形態の樹脂組成物は、上記以外の他の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂、および、樹脂添加剤が例示される。

ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエステル樹脂などが例示される。

樹脂添加剤としては、難燃剤、安定剤、離型剤、エラストマー、酸化チタン、耐加水分解性改良剤、艶消剤、可塑剤、分散剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤、着色剤等が例示される。これらの詳細は、国際公開第2021/241471号の段落0045~0092および段落0100~0105の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

上記他の成分は、合計で、樹脂組成物の20.0質量%以下であることが好ましく、15.0質量%以下であることがより好ましく、10.0質量%以下であることがさらに好ましく、5.0質量%以下であることが一層好ましい。上記他の成分の含有量の下限値は、0.1質量%以上であることが好ましい。他の成分は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0046] <樹脂組成物の物性>

本実施形態の樹脂組成物は、示差走査熱量測定(DSC)に従ったガラス

転移温度 (T_g) が 100°C 以上であることが好ましく、 105°C 以上であることがより好ましく、 108°C 以上であることがさらに好ましい。前記ガラス転移温度 (T_g) の上限は、例えば、 200°C 以下であり、 150°C 以下で、 130°C 以下であっても十分に要求される性能を満たすものである。

[0047] 本実施形態の樹脂組成物は、示差走査熱量測定 (DSC) に従った融点 (T_m) が 200°C 以上であることが好ましく、 215°C 以上であることがより好ましく、 220°C 以上であることがさらに好ましく、 240°C 以上であることが一層好ましく、 250°C 以上であることがより一層好ましく、また、 350°C 以下であることが好ましく、 330°C 以下であることがより好ましく、 300°C 以下であることがさらに好ましく、 290°C 以下であってもよい。

[0048] 本実施形態の樹脂組成物は、示差走査熱量測定 (DSC) に従った降温時結晶化温度 (T_{cc}) が 190°C 以上であることが好ましく、 200°C 以上であることがより好ましく、さらには、 210°C 以上、 220°C 以上であってもよく、また、 250°C 以下であることが好ましく、 245°C 以下であることがより好ましい。

[0049] 本実施形態の樹脂組成物は、示差走査熱量測定 (DSC) に従った融点 (T_m) とガラス転移温度 (T_g) の差 ($T_m - T_g$) が 175°C 以下であることが好ましく、 170°C 以下であることがより好ましく、 165°C 以下であることがさらに好ましく、 162°C 以下であることが一層好ましく、 158°C 以下であることがより一層好ましい。融点 (T_m) とガラス転移温度 (T_g) の差が小さいと、成形時の加熱による滞留安定性に優れる。また、融点 (T_m) とガラス転移温度 (T_g) の差 ($T_m - T_g$) の下限は、特に定めるものではないが、例えば、 120°C 以上であり、さらには、 130°C 以上、 140°C 以上、 150°C 以上であってもよい。

[0050] 本実施形態の樹脂組成物は、示差走査熱量測定 (DSC) に従った融点 (T_m) と降温時結晶化温度 (T_{cc}) の差 ($T_m - T_{cc}$) が 43°C 以下であることが好ましく、 40°C 以下であることがより好ましく、 35°C 以下

であることがさらに好ましく、 32°C 以下であることが一層好ましく、 29°C 以下であることがより一層好ましい。融点 (T_m) と降温時結晶化温度 (T_{cc}) の差が小さいと、結晶化速度が速く成形品の寸法が変化しにくいというメリットがある。また、融点 (T_m) と降温時結晶化温度 (T_{cc}) の差 ($T_m - T_{cc}$) の下限は、特に定めるものではないが、例えば、 5°C 以上であり、さらには、 10°C 以上、 15°C 以上、 18°C 以上であってもよい。

上記融点 (T_m)、ガラス転移温度 (T_g)、降温時結晶化温度 (T_{cc}) は、後述する実施例の記載に従って測定される。

[0051] <樹脂組成物の製造方法>

本実施形態において、樹脂組成物の製造方法は、特に定めるものではなく、公知の熱可塑性樹脂組成物の製造方法を広く採用できる。具体的には、各成分を、タンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸押出機、二軸押出機、ニーダーなどで溶融混練することによって樹脂組成物を製造することができる。

[0052] また、例えば、各成分を予め混合せずに、または、一部の成分のみを予め混合し、フィーダーを用いて押出機に供給して溶融混練して、樹脂組成物を製造することもできる。

さらに、例えば、一部の成分を予め混合し押出機に供給して溶融混練することで得られる組成物をマスターバッチとし、このマスターバッチを再度残りの成分と混合し、溶融混練することによって、ペレットを製造することもできる。

[0053] <成形品>

本実施形態の成形品は、本実施形態の樹脂組成物ないしペレットから形成される。

本実施形態の成形品の製造方法は、特に定めるものではない。一例として、射出成形により成形した射出成形品が例示される。

例えば、本実施形態の成形品は、各成分を溶融混練した後、直接に各種成形法で成形してもよいし、各成分を溶融混練してペレット化した後、再度、溶融して、各種成形法で成形してもよい。

[0054] 成形品を成形する方法としては、特に制限されず、従来公知の成形法を採用でき、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、異形押出法、トランスファー成形法、中空成形法、ガスアシスト中空成形法、ブロー成形法、押出ブロー成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、回転成形法、多層成形法、2色成形法、インサート成形法、サンドイッチ成形法、発泡成形法、加圧成形法等が挙げられる。

[0055] 本実施形態の成形品の形状としては、特に制限はなく、成形品の用途、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、板状、プレート状、ロッド状、シート状、フィルム状、円筒状、環状、円形状、楕円形状、歯車状、多角形状、異形品、中空品、枠状、箱状、パネル状のもの等が挙げられる。

[0056] 本実施形態の成形品の利用分野については特に定めるものではなく、自動車等輸送機部品、一般機械部品、精密機械部品、電子・電気機器部品、OA機器部品、建材・住設関連部品、医療装置、レジャースポーツ用品、遊戯具、医療品、食品包装用フィルム等の日用品、防衛および航空宇宙製品等に広く用いられる。

実施例

[0057] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

実施例で用いた測定機器等が廃番等により入手困難な場合、他の同等の性能を有する機器を用いて測定することができる。

[0058] 1. 原料

<合成例1 1, 4-BAC6の合成>

攪拌機、分縮器、全縮器、圧力調整器、温度計、滴下槽およびポンプ、ア

スプレーター、窒素導入管、底排弁、ストランドダイを備えた内容積50Lの耐圧反応容器に、精秤したアジピン酸8700g(59.53mol)、次亜リン酸カルシウム1.24g(0.0073mol)、酢酸ナトリウム0.80g(0.0097mol)を入れ、十分に窒素置換した後、反応容器内を密閉し、容器内を0.4MPaに保ちながら攪拌下200℃まで昇温した。200℃に到達した後、反応容器内の溶融した原料へ滴下槽に貯めた1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン8434.5g(59.29mol)の滴下を開始し、容器内を0.4MPaに保ちながら生成する縮合水を系外へ除きながら反応槽内を連続的に290℃まで昇温した。1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサンの滴下終了後、反応容器内を徐々に常圧に戻し、次いでアスプレーターを用いて反応槽内を80kPaに減圧して縮合水を除いた。減圧中に攪拌機の攪拌トルクを観察し、所定のトルクに達した時点で攪拌を止め、反応槽内を窒素で加圧し、底排弁を開け、ストランドダイからポリマーを抜き出してストランド化した後、冷却してペレタイザーによりペレット化して1,4-BAC6(BACのトランス体の比率40モル%)を得た。

[0059] <合成例2 1,4-BAC6Cの合成>

合成例1と同じ耐圧反応容器に、精秤したアジピン酸7750g(53.03mol)、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸1014.5g(5.89mol)、次亜リン酸カルシウム1.23g(0.0072mol)、酢酸ナトリウム0.79g(0.0096mol)を入れ、十分に窒素置換した後、反応容器内を密閉し、容器内を0.4MPaに保ちながら攪拌下180℃まで昇温した。180℃に到達した後、反応容器内の溶融した原料へ滴下槽に貯めた1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン8243.6g(57.95mol)の滴下を開始し、容器内を0.4MPaに保ちながら生成する縮合水を系外へ除きながら反応槽内を連続的に290℃まで昇温した。1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサンの滴下終了後、反応容器内を徐々に常圧に戻し、次いでアスプレーターを用いて反応槽内を80kPaに減圧

して縮合水を除いた。減圧中に攪拌機の攪拌トルクを観察し、所定のトルクに達した時点で攪拌を止め、反応槽内を窒素で加圧し、底排弁を開け、ストランドダイからポリマーを抜き出してストランド化した後、冷却してペレタイザーによりペレット化して1, 4-BAC6C (BACのトランス体の比率40モル%)を得た。

[0060] <合成例3 1, 3-BAC6の合成>

合成例1と同じ耐圧反応容器に、精秤したアジピン酸10500g (71.85mol)、次亜リン酸ナトリウム一水和物9.43g (0.0890mol)、酢酸ナトリウム3.65g (0.0445mol)を入れ、十分に窒素置換した後、反応容器内を密閉し、容器内を0.4MPaに保ちながら攪拌下190℃まで昇温した。190℃に到達した後、反応容器内の溶融した原料へ滴下槽に貯めた1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン10373.1g (72.93mol)の滴下を開始し、容器内を0.4MPaに保ちながら生成する縮合水を系外へ除きながら反応槽内を連続的に255℃まで昇温した。1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンの滴下終了後、反応容器内を徐々に常圧に戻し、次いでアスピレーターを用いて反応槽内を80kPaに減圧して縮合水を除いた。減圧中に攪拌機の攪拌トルクを観察し、所定のトルクに達した時点で攪拌を止め、反応槽内を窒素で加圧し、底排弁を開け、ストランドダイからポリマーを抜き出してストランド化した後、冷却してペレタイザーによりペレット化して1, 3-BAC6 (BACのトランス体の比率26モル%)を得た。

[0061] <合成例4 1, 4-BAC6の合成>

攪拌機、分縮器、全縮器、圧力調整器、温度計、滴下槽およびポンプ、アスピレーター、窒素導入管、底排弁、ストランドダイを備えた内容積500Lの耐圧反応容器に、精秤したアジピン酸87.00kg (595.32mol)、次亜リン酸カルシウム12.35g (0.0726mol)、酢酸ナトリウム7.94g (0.0968mol)を入れ、十分に窒素置換した後、反応容器内を密閉し、容器内を0.4MPaに保ちながら攪拌下200

℃まで昇温した。200℃に到達した後、反応容器内の溶融した原料へ滴下槽に貯めた1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン84.35kg(592.94mol)の滴下を開始し、容器内を0.4MPaに保ちながら生成する縮合水を系外へ除きながら反応槽内を連続的に290℃まで昇温した。1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサンの滴下終了後、反応容器内を徐々に常圧に戻し、次いでアスピレーターを用いて反応槽内を80kPaに減圧して縮合水を除いた。減圧中に攪拌機の攪拌トルクを観察し、所定のトルクに達した時点で攪拌を止め、反応槽内を窒素で加圧し、底排弁を開け、ストランドダイからポリマーを抜き出してストランド化した後、冷却してペレタイザーによりペレット化して1,4-BAC6(BACのトランス体の比率45モル%)を得た。

- [0062] PA10T：1,10-デカンジアミンとテレフタル酸を主成分とするポリアミド樹脂、製造元：ユニチカ株式会社、品番：Xecot XN400
PA6T：1,6-ヘキサンジアミンとテレフタル酸を主成分とするポリアミド樹脂、製造元：三井化学株式会社、品番：アーレン AE4200
PA9T：1,9-ノナンジアミンとテレフタル酸を主成分とするポリアミド樹脂、製造元：株式会社クラレ、品番：Genestar N1000A

- [0063] ガラス繊維：製造元：日本電気硝子株式会社、品番：T-296GH
核剤：タルク、ミクロンホワイト#5000A、林化成社製

- [0064] 実施例1～11、比較例1～4

<コンパウンド>

表1～表3に示す通り、各成分をそれぞれ秤量し、ガラス繊維以外の成分をタンブラーにてブレンドし、二軸押出機（芝浦機械社製、TEM26SS）の根元から投入し、溶融した。その後、ガラス繊維をサイドフィードして樹脂組成物のペレットを作製した。二軸押出機の温度設定は、315℃とした。

- [0065] <樹脂組成物の熱物性の測定>

得られた樹脂組成物（ペレット）のガラス転移温度（T_g、単位：℃）、

昇温時結晶化温度 (T_{ch} 、単位： $^{\circ}\text{C}$)、昇温時結晶化エンタルピー (H_{ch} 、単位： J/g)、融点 (T_m 、単位： $^{\circ}\text{C}$)、融解エンタルピー (H_m 、単位： J/g)、降温時結晶化温度 (T_{cc} 、単位： $^{\circ}\text{C}$)、降温時結晶化エンタルピー (H_{cc} 、単位： J/g) は、示差走査熱量の測定 (DSC) で測定した。DSCの測定は JIS K7121 および K7122 に準じて行った。示差走査熱量計を用い、得られた樹脂組成物 (ペレット) を砕いて示差走査熱量計の測定パンに仕込み、窒素雰囲気下にて昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で表 1~3 に示す融点 $+20^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、昇温が完了した直後に、測定パンを取り出してドライアイスに押し当てて急冷した。その後に測定を行った。測定条件は、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、融点を超える温度まで昇温して 5 分保持した後、降温速度 $-5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 100°C まで測定を行い、各熱物性値を求めた。

また、上記測定値から、 $T_m - T_{cc}$ (単位： $^{\circ}\text{C}$) および $T_m - T_g$ (単位： $^{\circ}\text{C}$) を算出した。

示差走査熱量計としては、島津製作所社製「DSC-60」を用いた。

結果を下記表に示す。

[0066]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
(A)ポリアミド樹脂	種類	1,4-BAC6					1,4-BAC6
	BACのt比(モル%)	40			40		40
	含有量(質量%)	95	90	80	90	90	100
(B)ポリアミド樹脂	種類	PA10T			PA9T	PA6T	-
	含有量(質量%)	5	10	20	10	10	-

熱物性	単位						
Tg	℃	110	110	110	110	110	110
Tch	℃	151	150	149	152	146	171
Hch	J/g	28.0	22.4	19.7	21.6	18.1	28.4
Tm	℃	263	263	263	262	261	263
Hm	J/g	38.1	28.8	26.3	32.6	25.7	32.3
Tcc	℃	236	236	236	230	236	204
Hcc	J/g	33.4	25.4	21.6	22.8	18.3	30.8
Tm-Tcc	℃	27	27	27	31	25	59
Tm-Tg	℃	153	153	153	152	151	153

[0067] [表2]

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2	実施例 9	比較例 3
(A)ポリアミド樹脂	種類	1,4-BAC6C			1,4-BAC6C	1,3-BAC6	1,3-BAC6
	BACのt比(モル%)	40			40	26	26
	含有量(質量%)	95	90	80	100	90	100
(B)ポリアミド樹脂	種類	PA10T			-	PA10T	-
	含有量(質量%)	5	10	20	-	10	-

熱物性	単位						
Tg	℃	116	116	116	120	110	109
Tch	℃	161	159	158	176	153	191
Hch	J/g	23.8	22.1	17.4	26.3	21.2	17.8
Tm	℃	266	266	266	266	232	234
Hm	J/g	32.4	29.6	18.0	29.0	29.2	19.3
Tcc	℃	239	239	239	222	206	169
Hcc	J/g	29.8	21.3	11.6	20.5	25.6	17.9
Tm-Tcc	℃	27	27	27	44	26	65
Tm-Tg	℃	150	150	150	146	122	125

[0068] [表3]

		実施例10	実施例11	比較例4
(A)ポリアミド樹脂	種類	1,4-BAC6		
	BACのt比(モル%)	45		45
	含有量(質量%)	63	61	68
(B)ポリアミド樹脂	種類	PA10T		
	含有量(質量%)	7	7	-
ガラス繊維	含有量(質量%)	30	30	30
核剤	含有量(質量%)	-	2	2

熱物性	単位			
Tg	℃	110	110	110
Tch	℃	151	150	156
Hch	J/g	13.8	13.0	18.8
Tm	℃	270	270	270
Hm	J/g	21.0	21.5	23.6
Tcc	℃	243	243	234
Hcc	J/g	16.1	18.3	21.1
Tm-Tcc	℃	27	27	36
Tm-Tg	℃	160	160	160

[0069] 上記表において、BACのt比(モル%)とは、BAC中のトランス体の割合を示している。

ここで、 $Tm - Tcc$ が小さいことは、結晶化速度が速いことを示している。また、 $Tm - Tg$ が小さいことは、成形時の加熱による滞留安定性に優れるということを示している。

本発明の樹脂組成物は、(A)ポリアミド樹脂に、所定量のポリアミド樹脂(B)を配合することにより、結晶化速度を格段に速くできた。特に、樹脂組成物のガラス転移温度を低下させずに、結晶化速度を速くできた点で価値が高い。

実施例1~11の樹脂組成物を射出成形したところ、良好な射出成形品が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリアミド樹脂75～99質量部と、(B) ポリアミド樹脂25～1質量部とを含み、
前記(A) ポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がビスアミノメチルシクロヘキサンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来し、
前記(B) ポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上が炭素数4～20の脂肪族ジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上がテレフタル酸に由来する、
樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(A) ポリアミド樹脂において、前記ビスアミノメチルシクロヘキサンが、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンおよび/または1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサンを含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(A) ポリアミド樹脂において、前記炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸が、アジピン酸を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(B) ポリアミド樹脂において、前記炭素数4～20の脂肪族ジアミンが、1,6-ヘキサレンジアミン、1,9-ノナレンジアミン、および、1,10-デカンジアミンから選択される少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(A) ポリアミド樹脂において、前記ビスアミノメチルシクロヘキサンが、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンおよび/または1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサンを含み、前記炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸が、アジピン酸を含み、前記(

B) ポリアミド樹脂において、前記炭素数4～20の脂肪族ジアミンが、1,6-ヘキサレンジアミン、1,9-ノナレンジアミン、および、1,10-デカンジアミンから選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記樹脂組成物の示差走査熱量測定(DSC)に従ったガラス転移温度(T_g)が100～200℃である、請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記樹脂組成物の示差走査熱量測定(DSC)に従った融点(T_m)と降温時結晶化温度(T_{cc})の差(T_m-T_{cc})が5～35℃である、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] さらに、強化フィラーを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物から形成された成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 77/06</i> (2006.01)i; <i>C08G 69/26</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i FI: C08L77/06; C08G69/26; C08K3/013		
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) C08L77/06; C08G69/26; C08K3/013		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	JP 2002-138198 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 14 May 2002 (2002-05-14) claims, examples, paragraph [0029]	1-9
A	WO 2018/074234 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 26 April 2018 (2018-04-26) claims, examples	1-9
A	JP 2015-17177 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 29 January 2015 (2015-01-29) claims, examples	1-9
A	JP 5-43799 A (UNITIKA LTD.) 23 February 1993 (1993-02-23) claims, examples	1-9
A	JP 2022-144113 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 03 October 2022 (2022-10-03) claims, examples	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 07 March 2024		Date of mailing of the international search report 19 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046335

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2002-138198	A	14 May 2002	US 2002/0040087 A1 claims, examples, paragraph [0039] EP 1182228 A1	
WO	2018/074234	A1	26 April 2018	TW 201819464 A	
JP	2015-17177	A	29 January 2015	US 2016/0376407 A1 claims, examples EP 3020747 A1 TW 201512303 A CN 105377947 A KR 10-2016-0029016 A	
JP	5-43799	A	23 February 1993	(Family: none)	
JP	2022-144113	A	03 October 2022	(Family: none)	
JP	2001-115017	A	24 April 2001	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 77/06(2006.01)i; C08G 69/26(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i FI: C08L77/06; C08G69/26; C08K3/013		
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）） C08L77/06; C08G69/26; C08K3/013 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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 2002-138198 A（三菱瓦斯化学株式会社）14.05.2002（2002 - 05 - 14） 特許請求の範囲、実施例、[0029]	1-9
A	WO 2018/074234 A1（三菱瓦斯化学株式会社）26.04.2018（2018 - 04 - 26） 請求の範囲、実施例	1-9
A	JP 2015-17177 A（三菱瓦斯化学株式会社）29.01.2015（2015 - 01 - 29） 特許請求の範囲、実施例	1-9
A	JP 5-43799 A（ユニチカ株式会社）23.02.1993（1993 - 02 - 23） 特許請求の範囲、実施例	1-9
A	JP 2022-144113 A（三井化学株式会社）03.10.2022（2022 - 10 - 03） 特許請求の範囲、実施例	1-9
A	JP 2001-115017 A（三菱瓦斯化学株式会社）24.04.2001（2001 - 04 - 24） 特許請求の範囲、実施例	1-9
<input 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 07.03.2024	国際調査報告の発送日 19.03.2024	
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） 久保田 葵 4J 2670 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2023/046335

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-138198 A	14.05.2002	US 2002/0040087 A1 Claims, Examples, [0039] EP 1182228 A1	
WO 2018/074234 A1	26.04.2018	TW 201819464 A	
JP 2015-17177 A	29.01.2015	US 2016/0376407 A1 Claims, Examples EP 3020747 A1 TW 201512303 A CN 105377947 A KR 10-2016-0029016 A	
JP 5-43799 A	23.02.1993	(ファミリーなし)	
JP 2022-144113 A	03.10.2022	(ファミリーなし)	
JP 2001-115017 A	24.04.2001	(ファミリーなし)	