

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 6 月 16 日(16.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/070906 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) C08K 7/10 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/070762
- (22) 国際出願日: 2010 年 11 月 22 日(22.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-279010 2009 年 12 月 9 日(09.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 0 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 片平 新一郎 (KATAHIRA, Shin-ichiro). 正木 辰典 (MASAKI, Tatsunori).
- (74) 代理人: 原田 洋平 (HARADA, Yohei); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町 1 丁目 1 0 番 1 0 号 オーエックス西本町ビル 4 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAID POLYAMIDE RESIN COMPOSITION, AND MOLDED BODY OBTAINED FROM SAID POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物、該ポリアミド樹脂組成物の製造方法および該ポリアミド樹脂組成物から得られた成形体

(57) Abstract: Disclosed is a polyamide resin composition comprising a polyamide resin (A) and a fibrous clay mineral (B), and characterized by the amount of fibrous clay mineral (B) contained within 100 mass % of the polyamide resin composition being 5-35 mass %, and by the rate of weight reduction indicated by the belowmentioned formula (I) being 22-40%. (I): $[1 - (\text{weight-reduction index exhibited by the polyamide resin composition comprising the polyamide resin (A) and the fibrous clay mineral (B)}) / (\text{weight-reduction index exhibited by the polyamide resin (A) before adding the fibrous clay mineral (B)})] \times 100$ Moreover, the weight-reduction indices in the abovementioned formula (I) are indicated by the belowmentioned formula (II). (II): $(\text{density of resin or resin composition}) / (\text{modulus of elasticity of resin or resin composition})^{1/3}$

(57) 要約: 本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂 (A) と繊維状粘土鉱物 (B) からなるポリアミド樹脂組成物であって、ポリアミド樹脂組成物 100 質量%中、繊維状粘土鉱物 (B) の含有量が 5 ~ 35 質量%であり、下記式 (I) で示される軽量化率が 22 ~ 40 %であることを特徴とする。(I): $[1 - \{ \text{ポリアミド樹脂 (A) と繊維状粘土鉱物 (B) からなるポリアミド樹脂組成物が示す軽量化指数} \} / \{ \text{繊維状粘土鉱物 (B) を含有する前のポリアミド樹脂 (A) が示す軽量化指数} \}] \times 100$ なお、上記式 (I) において、軽量化指数は下記式 (II) で示される。(II): $(\text{樹脂、または樹脂組成物の密度}) / (\text{樹脂、または樹脂組成物の弾性率})^{1/3}$

WO 2011/070906 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド樹脂組成物、該ポリアミド樹脂組成物の製造方法および該ポリアミド樹脂組成物から得られた成形体

技術分野

[0001] 本発明は、繊維状粘土鉱物を用いて強度（曲げ特性）を向上させたポリアミド樹脂組成物、および該ポリアミド樹脂の製造方法および該ポリアミド樹脂組成物を形成してなる成形体に関する。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、成形性などに優れるため、電子・電気分野、自動車分野、日用生活用品分野などの多くの分野で使用されている。そして、ポリアミド樹脂の機械的強度、耐熱性、耐薬品性、成形性などをさらに向上させるため、ポリアミド樹脂にガラス繊維や炭素繊維などの繊維や、炭酸カルシウムなどの無機充填材を強化材として配合し、樹脂組成物とすることが既に広く知られている。

[0003] このような樹脂組成物から得られた成形体においては、曲げ特性（曲げ弾性率）などの機械的強度はある程度向上している。しかしながら、この場合は、無機充填材などを多量に配合しなければ機械的強度が向上しないため、該樹脂組成物を成形体としたときの密度が著しく増加し、成形体の質量が増加するという問題があった。加えて、無機充填材などを多量に配合した場合には、成形体表面に無機充填材などがブリードアウトし、表面外観に劣るなどの問題があった。

[0004] 上記問題を解決するために、ポリアミド樹脂中での分散性がより向上され、補強（曲げ特性の強化）効果がより向上された無機充填材が検討されている。さらに、該無機充填材を用いたポリアミド樹脂組成物の製造方法が検討されている。

[0005] 例えば、JP 62-74957 A、JP 2747019 BおよびJP 29

4 1 1 5 9 Bには、膨潤性層状珪酸塩をポリアミド樹脂の重合時に配合させて、補強効果を高めたポリアミド樹脂組成物を得ることが記載されている。

J P 6 3 - 2 5 1 4 6 1 Aには、繊維状粘土鉱物をポリアミド樹脂中に配合させて、補強効果を向上させた樹脂組成物が記載されている。

[0006] J P 2 - 1 8 2 7 5 8 Aには、繊維状粘土鉱物のうち、特にセピオライトをポリアミド樹脂中に均一に分散させて、補強効果を向上させたポリアミド樹脂組成物が記載されている。J P 6 - 8 4 4 3 5 Bには、ポリアミド樹脂中に分散された繊維状粘土鉱物の補強効果をさらに向上させるためのポリアミド樹脂組成物の製造方法が記載されている。

[0007] しかしながら、上記いずれの文献に記載された発明においても、ポリアミド樹脂の補強効果としては不十分であった。つまり、上記のポリアミド樹脂組成物は、産業の各分野で広く利用されるにはいまだ至っていないのが現状である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、ポリアミド樹脂の曲げ特性が十分に強化され、かつ軽量であるポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに、該ポリアミド樹脂組成物の製造方法、および該ポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形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

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリアミド樹脂に繊維状粘土鉱物が分散したポリアミド樹脂組成物であって、特定の軽量化率を有するポリアミド樹脂組成物は、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

[0010] すなわち、本発明は、以下の構成を要旨とするものである。

(1) ポリアミド樹脂(A)と繊維状粘土鉱物(B)からなるポリアミド樹脂組成物であって、ポリアミド樹脂組成物100質量%中、繊維状粘土鉱物(B)の含有量が5~35質量%であり、下記式(1)で示される軽量化率

が22～40%であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

(I) : $\left[1 - \left\{ \text{ポリアミド樹脂 (A) と繊維状粘土鉱物 (B) からなるポリアミド樹脂組成物が示す軽量化指数} \right\} / \left\{ \text{繊維状粘土鉱物 (B) を含有する前のポリアミド樹脂 (A) が示す軽量化指数} \right\} \right] \times 100$

なお、上記式 (I) において、軽量化指数は下記式 (II) で示される。

(II) : $(\text{樹脂、または樹脂組成物の密度}) / (\text{樹脂、または樹脂組成物の弾性率})^{1/3}$

(2) (1) のポリアミド樹脂組成物を製造する方法であって、以下の (i) ～ (iv) の工程を、この順で含むことを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(i) ポリアミド樹脂 (A) を構成するモノマーの融点以上の温度 T で、ポリアミド樹脂 (A) を構成するモノマーと酸 (C) とを混合し混合溶液を得る工程

(ii) 上記 (i) で得られた混合溶液に繊維状粘土鉱物 (B) を配合し、攪拌し攪拌溶液を得る工程

(iii) 上記 (ii) で得られた攪拌溶液に水を配合し混合物を得る工程

(iv) 上記 (iii) で得られた混合物を加熱しポリアミド (A) を構成するモノマーを重合する工程

(3) 上記工程 (ii) で得られた攪拌溶液において、前記モノマーの融点以上の温度 T における B 型粘度計で測定した回転粘度が $20 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるように攪拌することを特徴とする (2) の樹脂組成物の製造方法。

(4) (1) の樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形体。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ポリアミド樹脂の曲げ特性が十分に強化され、かつ軽量であるポリアミド樹脂組成物を得ることができる。さらに該ポリアミド樹脂組成物の製造方法、および該ポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0013] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂（Ａ）〔以下、単に「成分（Ａ）」と称する場合がある〕と繊維状粘土鉱物（Ｂ）〔以下、単に「成分（Ｂ）」と称する場合がある〕とを含有するものである。

[0014] 本発明における成分（Ａ）とは、アミノカルボン酸、ラクタム、またはジアミンとジカルボン酸を主たる原料として、アミド結合を主鎖内に有する重合体である。

[0015] アミノカルボン酸としては、６－アミノカプロン酸、１１－アミノウンデカン酸、１２－アミノドデカン酸等が挙げられる。ラクタムとしては、 ϵ －カプロラクタム、 ω －ウンデカノラクタム、 ω －ラウロラクタム等が挙げられる。ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられる。ジカルボン酸としては、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。

[0016] なお、これらのジアミンとジカルボン酸は一对の塩として用いることもできる。成分（Ａ）の好ましい例としては、ポリカプロアミド（ナイロン６）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン４６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン６６）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー（ナイロン６／６６）、ポリウンデカアミド（ナイロン１１）、ポリカプロアミド／ポリウンデカミドコポリマー（ナイロン６／１１）、ポリデカミド（ナイロン１２）、ポリカプロアミド／ポリドデカミドコポリマー（ナイロン６／１２）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン６１０）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン６１２）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン１１６）、およびこれらの混合物、あるいはこれらの重合体等が挙げられる。上記の中でも、耐熱性に優れ、成形加工が容易と言う観点から、ナイロン６、ナイロン６６が特に好ましい。

[0017] 成分（Ａ）の相対粘度は、特に制限されるものではないが、１．５～３．５であることが好ましく、２．０～３．５であることがより好ましい。相対

粘度が1.5未満であると、得られた樹脂組成物の強度が低下する場合があるため好ましくない。一方、3.5を超えると、得られた樹脂組成物の熔融粘度が高くなりすぎて払い出し等の作業性が悪くなる場合があるため好ましくない。なお、本発明において相対粘度とは、温度25℃、濃度1 g/dlの条件で測定した値である。

[0018] 本発明において、成分(A)の含有量は、樹脂組成物中、65～95質量%である必要があり、好ましくは67～92質量%であり、より好ましくは70～90質量%である。成分(A)の含有量が65質量%未満であると、重合が不十分となり樹脂組成物が得られない場合がある。一方、成分(A)の含有量が95質量%を超えると、後述する軽量化率が低くなり、成分(A)の補強効果が不十分となる場合がある。

[0019] 本発明における成分(B)は、他の粘土鉱物と比較して分散性に優れる。そのため、効果的に曲げ特性(曲げ弾性率)を向上させることができる。すなわち、成分(B)は成分(A)中に良好に分散していることが好ましい。成分(B)が成分(A)中に良好に分散していることにより、本発明の樹脂組成物は、密度が低くかつ曲げ特性に優れるものとなる。

[0020] 成分(B)は繊維状の含水マグネシウム珪酸塩鉱物であることが好ましい。なかでも、成分(A)への分散の容易性、得られた樹脂組成物の熔融粘度の上昇を抑制しやすい観点から、特に、セピオライト、パリゴルスカイトが好ましく用いられる。

[0021] セピオライトは、 $Mg_8H_2(SiO_4O_{11}) \cdot 3H_2O$ を主成分として含有する天然鉱物である。そして、パリゴルスカイトは、 $Mg_8Al_2Si_8O_{20}(OH_2) \cdot 8H_2O$ を主成分として含有する天然鉱物である。なお、パリゴルスカイトにおいては、マグネシウムが鉄やアルミニウムによって置換されていてもよい。

[0022] 成分(B)の基本的な構造の一例を、以下に説明する。

[0023] 成分(B)は、八面体の酸化マグネシウム層を中心層として、その両側に正四面体の珪酸塩層が配された三層構造を有するものである。この三層構造

はX軸方向（繊維長方向）に沿って伸びているため、成分（B）の結晶は繊維状（繊維状結晶）となる。また複数の繊維状結晶が繊維方向に沿って凝集することもある。

[0024] また、正四面体の珪酸塩層は数単位ごとにZ軸上で反転して結合しているため、八面体の酸化マグネシウム層は不連続層となり、繊維断面にゼオライト孔を形成する。また、成分（B）は、X軸方向に沿って、多数のシラノール基（Si-OH基）を有しているため、前記ゼオライト孔と粒子間の空隙には水などの極性の高い物質が浸入しやすいという性質を有する。

[0025] マイカなどの従来の充填材を用いて成分（A）を補強させる場合は、重合工程中で分散が起こるためポリマーの溶融粘度が増大し、樹脂組成物が得られない場合があるという問題があった。そのため、充填材の含有量をふやすことができず、補強効果を十分発現することができなかった。

[0026] しかしながら、上記のように、本発明における成分（B）は、他の粘土鉱物と比較すると、繊維状でありながらも多孔性である。本発明においては、このような繊維状粘土鉱物を用いているため、重合工程中の溶融粘度の増加を抑制することができ、溶融粘度を好ましい範囲に制御することができる。従って、繊維状粘土鉱物の樹脂組成物への含有量を多くすることができ、補強向上効果を十分に発現させることが可能である。

[0027] 本発明において、成分（B）の含有量は、樹脂組成物中、5～35質量%である必要があり、好ましくは8～33質量%であり、より好ましくは10～30質量%である。成分（B）の含有量が5質量%未満であると、後述する軽量化率が低くなり、成分（A）の補強効果が不十分となる場合がある。一方、35質量%を超えると、重合が不十分となり、樹脂組成物が得られない場合がある。

[0028] 本発明の樹脂組成物は、下記式（I）で示される軽量化率が22～40%であることが必要であり、24～40%であることがより好ましく、30～40%であることがさらに好ましい。

[0029] （I）：[1－{成分（A）と成分（B）からなる樹脂組成物が示す軽量

化指数} / [成分 (B) を含有する前の成分 (A) が示す軽量化指数]] × 100

(以下、成分 (A) と成分 (B) からなるポリアミド樹脂組成物が示す軽量化指数を M1、成分 (B) を含有する前の成分 (A) が示す軽量化指数を M0 と記載する場合がある。)

上記式 (I) において、軽量化指数は下記式 (II) で示される。

(II) : (樹脂、または樹脂組成物の密度) / (樹脂、または樹脂組成物の弾性率)^{1/3}

なお、上記式 (II) において、樹脂または樹脂組成物の密度 (単位: g/cm³、以下「ρ」と記載する)、および、樹脂または樹脂組成物の弾性率 (単位: GPa、以下「E」と記載する) は、絶乾時に ISO 178 に従って測定されたものである。

[0030] 軽量化率とは、充填材を含有させて樹脂組成物の強度を向上させる場合に、該充填材の樹脂組成物中の含有量と密度を加味して樹脂組成物の強度 (弾性率) を評価したものである。すなわち、軽量化率が高いということは、樹脂組成物の弾性率がより高く、かつ樹脂組成物がより軽いことを示すものである。そのような樹脂組成物より得られる成形体は、弾性率を損なわずに軽量化できるという利点を有する。

[0031] ここで、本発明における軽量化指数について説明する。

[0032] 一般的に、成形体の一部に、応力 (F) が加わると、下記式 (III) で示される変形量 Y に従い、成形体は変形する。

[0033] (III) : $Y = X \cdot F / (t^3 \times E)$

上記式 (III) において、X は、L を材料における力のかかる支点間距離、b を材料における力のかかる幅として、 $X = L^3 / 4b$ で算出される。L、b とともに定数であるため、X も定数である。

[0034] 上記式 (III) において、t は材料の厚みを示す。(III) にて示されるように、変形量 Y は、材料の弾性率 (E) と材料の厚み t の 3 乗の積に反比例する。

[0035] ここで厚み t は、上記式 (I I I) を変形して、下記式 (I V) のように示される。

$$[0036] \quad (I V) : t = [(X \times F) / (Y / E)]^{1/3}$$

従って、 t と E とには、下記式 (V) の関係が成り立つ。

$$[0037] \quad (V) : t = (X \times F / Y)^{1/3} / E^{1/3}$$

ここで、同じ応力 (F) を加えたときに、同じ変形量 (Y) を示すように設計したときの E と t には下記式 (V I) の関係が成り立つ。

$$[0038] \quad (I V) : t = K / E^{1/3}$$

ここで、 $K = (X \times F / Y)^{1/3}$ であるため、 K は定数である。

[0039] つまり、材料の厚み t は、材料の弾性率の 3 分の 1 乗に反比例する。さらに、成形体の質量は、この厚み t に材料の密度 ρ を掛けた値に比例することから、この指標を軽量化指数とし、上記式 (I I) で定義する。

$$[0040] \quad (I I) : \rho / (E)^{1/3}$$

上記軽量化指数の一例として、J P 6 3 - 2 5 1 4 6 1 A に記載された、実施例 1 および比較例 1 の軽量化指数を計算する。

[0041] 上述の J P 6 3 - 2 5 1 4 6 1 A の比較例 1 (ポリアミド 6 樹脂) では、その密度は約 1.13 g/cm^3 である。セピオライトの密度は 2.3 g/cm^3 であるため、実施例 1 で得られるポリアミド樹脂組成物の密度は約 1.19 g/cm^3 となる。

[0042] J P 6 3 - 2 5 1 4 6 1 A の第 1 表に示されるように、比較例 1 の弾性率は $1.7 \times 10^3 \text{ (kg/mm}^2\text{)}$ 、実施例 1 の弾性率は $2.5 \times 10^3 \text{ (kg/mm}^2\text{)}$ である。実施例 1 に示されるポリアミド樹脂組成物と、比較例 1 に示されるポリアミド樹脂 6 との軽量化指数を算出すると、以下のようになる。

$$(比較例 1 の軽量化指数 M 0) : 1.13 \times (1.7 \times 10^3)^{1/3} = 0.947$$

$$(実施例 1 の軽量化指数 M 1) : 1.19 \times (2.5 \times 10^3)^{1/3} = 0.878$$

上記の軽量化指数により軽量化率を計算すると、下記の通りである。

$$\text{軽量化率} = 1 - 0.878 / 0.947 \times 100 = 7.3 (\%)$$

従って、JP 63-251461 Aの実施例 1 で示されるポリアミド樹脂組成物の軽量化率は、7.3%である。

[0043] なお、このJP 63-251461 Aでは、軽量化率としては、最大値であっても、実施例 5 において 21%を達成しているに過ぎない。同様に、上述のJP 2-182758 Aでは、最大でも、実施例 1 において 20%の軽量化率を達成しているに過ぎない。かかる場合は、ポリアミド樹脂の補強効果を十分に発現させることができないと推測される。

[0044] つまり、本発明においては、ポリアミド樹脂の補強効果をより向上させることを目的として、この軽量化率が 22%以上を達成することが必要である。

[0045] 次に、本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法について説明する。

[0046] 本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は、以下の(i)、(ii)、(iii)および(iv)の工程をこの順で含むことが必要である。

(i) 上述のポリアミド樹脂(A)を構成するモノマーの融点以上の温度Tで、ポリアミド樹脂(A)を構成するモノマーと、酸(C)とを混合し混合溶液を得る工程

(ii) 上記(i)で得られた混合溶液に上述の繊維状粘土鉱物(B)を配合し、攪拌し攪拌溶液を得る工程

(iii) 上記(ii)で得られた攪拌溶液に水を配合し混合物を得る工程

(iv) 上記(iii)で得られた混合物を加熱しポリアミド(A)を構成するモノマーを重合する工程

工程(i)について、以下に説明する。

[0047] 工程(i)において、成分(A)の配合量は、樹脂組成物中、65~95質量%である必要があり、好ましくは67~92質量%であり、より好ましくは70~90質量%である。成分(A)の配合量が65質量%未満であると、重合が不十分となり樹脂組成物が得られない場合がある。一方、成分(A)

の配合量が95質量を超えると、後述する軽量化率が低くなり、成分（A）の補強効果が不十分となる場合がある。

[0048] 酸（C）は、後述の工程(iv)において、成分（A）を構成するモノマーを重合する際に、触媒として作用する役割を担う。加えて、成分（B）が、上記セピオライトやパリゴルスカイトである場合には、酸（C）は、後述の工程(ii)において成分（A）を構成するモノマーと反応する。その結果、得られた反応物が、シラノール基を多数有している成分（B）中に侵入することにより成分（B）の分散性を促進させることが可能であるという利点がある。

[0049] 酸（C）としては、 pK_a （25℃、水中での値）が6以下である酸であれば、無機酸、有機酸のいずれであってもよい。具体的には、無機酸として、リン酸、亜リン酸、塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。有機酸として、ギ酸、酢酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、N-ホルミル- ϵ -アミノカプロン酸等が挙げられる。上記の中でも、成分（A）を構成するモノマーとの反応性の観点から、リン酸が好ましい。

[0050] 酸（C）の使用量は、成分（A）を構成するモノマー100質量部に対して、0.01～5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～1質量部である。酸（C）の使用量が0.01質量部未満であると、成分（B）の分散促進効果が十分発揮されない場合があり、また後述の工程(iv)における成分（A）の重合速度が遅くなる場合がある。一方、5質量部を超えると、高重合度のポリアミド樹脂（A）が得られないとともに、反応容器の腐食等の問題が起こる場合がある。

[0051] 従来技術においては、この工程(i)で水を加えて混合溶液を得た後、工程(ii)にて成分（B）を配合していた。しかしながら、この従来技術においては、成分（A）を構成するモノマーと水と成分（B）の相溶性が良好でありすぎるため、工程(i)で水を用いると、重合の進行にしたがって、回転粘度が上昇し過ぎるという問題があった。そのため、成分（B）の配合量を高くする

ことができず、補強向上効果を十分に発現することが困難であった。

[0052] かかる問題を解決するためには、工程(i)で水を用いずに、成分(A)を構成するモノマーを融点以上の温度Tにして液体とし、酸(C)を混合してなる混合溶液として用いることが好ましい。それにより、回転粘度の上昇を抑制し、成分(B)の配合量を多くすることができる。すなわち、成分(A)の補強効果を十分に発現することが可能である。

[0053] 工程(i)における混合方法は、まず成分(A)を構成するモノマーと酸(C)とを混合し、成分(A)を構成するモノマーの融点以上の温度Tで混合させる方法である。

[0054] 工程(i)における混合時間は、作業性の観点から、1分～1時間であることが好ましい。

[0055] 工程(ii)について説明する。

[0056] 工程(ii)において、成分(B)を用いる際の形態は、成分(A)を構成するモノマー中における分散性を向上させることができれば特に制限されるものではないが、粉末状であれば分散させやすいため好ましい。

[0057] 成分(B)の配合量は、樹脂組成物中、5～35質量%であることが好ましく、より好ましくは8～33質量%であり、さらに好ましくは10～30質量%である。成分(B)の配合量が5質量%未満であると、後述する軽量化率が低くなり、成分(A)の補強効果が不十分となる場合がある。一方、35質量%を超えると、重合が不十分となり、樹脂組成物が得られない場合がある。

[0058] 工程(ii)で得られた攪拌溶液における回転粘度は、前記モノマーの融点以上の温度TにおけるB型粘度計で測定した回転粘度が20～500Pa・sであることが好ましく、より好ましくは25～400Pa・sであり、特に好ましくは、30～350Pa・sである。回転粘度が500Pa・sを超えると、攪拌溶液の流動性が極度に低下することとなるため、後述の工程(iv)中において混合物が均一な反応を起こすことが困難となり、重合が不十分となる場合がある。さらに、工程(ii)から後述の工程(iii)への移行も困難とな

り、生産性の低下を招く場合がある。一方、 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満である場合には、成分（B）の分散が悪くなり、かつ軽量化率が低くなる。その結果として、成分（A）の補強効果が不十分となる場合がある。この攪拌溶液の粘度を制御するためには、成分（B）の配合量や、攪拌時間を適宜選択する必要がある。

[0059] 工程(ii)の加熱温度Tは、成分（A）を構成するモノマーが溶融する温度であれば特に限定されるものではない。例えば、ポリアミド樹脂を構成するモノマーとして、 ϵ -カプロラクタムを用いた場合は、加熱温度は 69°C 以上にして、アジピン酸ヘキサメチレンジアミン等モル塩を用いた場合は加熱温度 200°C 以上にして溶融させることが好ましい。また、工程(ii)の攪拌条件における、攪拌翼の形状や回転数などは特に限定されるものではない。

[0060] 工程(ii)の攪拌時間は、成分（B）の成分（A）中への分散性や作業性などの観点から、 $0.5 \sim 10$ 時間であることが好ましく、 $1 \sim 5$ 時間であることがより好ましい。

[0061] 工程(iii)について説明する。

[0062] 上述のように、従来技術においては、工程(i)において水を配合していた。本発明においては、成分（B）の配合量を高めることができる観点から、工程(i)においてではなく、工程(iii)において水を用いることが好ましい。工程(iii)で水を用いることにより、軽量化率をよりいっそう向上させることができ、軽量でより補強向上効果を発現させた樹脂組成物を得ることが可能である。

[0063] 工程(iii)において、上記工程(ii)で得られた攪拌溶液に配合する水の量は、攪拌溶液中、 $0 \sim 15$ 質量%が好ましく、 $1 \sim 10$ 質量%がより好ましい。水の配合量が 15 質量%を超えると、重合時間が長くなりすぎて生産性や作業性に問題が起こる場合がある。

[0064] 工程(iv)について説明する。

[0065] 従来の充填材を用いた場合は、重合工程中で分散が起こるためポリマーの溶融粘度が増大するという問題があった。そのため、充填材の配合量をふや

することができず、補強効果を十分発現させることができなかった。

[0066] しかしながら、本発明においては、充填材として、繊維状粘土鉱物を用いているため、工程(iv)中の熔融粘度の増加を抑制することができ、熔融粘度を好ましい範囲に制御することができる。従って、成分(B)の成分(A)への配合量を多くすることができ、強度向上効果を十分に発現させることが可能である。

[0067] 工程(iv)における重合温度は、ポリアミドの重合性の観点から、ポリアミドの融点 $\sim 340^{\circ}\text{C}$ が好ましい。工程(iv)における重合時間は、生産性や重合性の観点から、0.5 ~ 10 時間が好ましい。

[0068] 上記の工程(i) $\sim$ (iv)を含む本発明の製造法においては、成分(A)を構成するモノマーとして ϵ -カプロラクタムを用いることが好ましい。成分(A)を構成するモノマーとして、アミノカプロン酸などを用いてもポリアミド樹脂組成物を得ることができる。しかし、かかる場合は、成分(A)中に成分(B)が良好に分散することができないため、強度向上効果を十分に発現することができない場合がある。

[0069] 本発明の樹脂組成物には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、顔料、着色防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、結晶核剤、離型安定剤等が添加されていてもよい。

[0070] 本発明で得られた樹脂組成物には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、必要に応じて他の重合体を配合することも可能である。このような重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポ

リメチルメタクリレート、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

[0071] 上記の添加剤の添加または重合体の配合は、本発明の樹脂組成物と混合した後、二軸押出機を用いて熔融混練を行うことで、効率よく添加または配合することができる。

[0072] 本発明で得られた樹脂組成物を通常の成形加工方法に付することにより、目的の成形体を作製することができる。例えば、本発明で得られた樹脂組成物を、射出成形、押出成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱熔融成形法を用いて、成形体とすることができる。また、本発明で得られた樹脂組成物を有機溶媒溶液に溶解させ、流延法に付することにより、薄膜とすることもできる。

[0073] 本発明の樹脂組成物は、従来の繊維で強化されたポリアミド樹脂と比較して、強度向上効果が顕著に発現する。そのため、電気・電子機器分野や、自動車分野、あるいは機械分野などに好適に用いられる。

実施例

[0074] 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。

[0075] 実施例および比較例で用いた原料を以下に示す。

1. 原料

(1) 成分(A)を構成するモノマー

A-1: ϵ -カプロラクタム(宇部興産社製)(融点: 69°C)

A-2: 6-アミノカプロン酸(ナカライテスク社製)(融点: 205°C)

A-3: アジピン酸ヘキサメチレンジアミン等モル塩(BASF社製、AH塩)(融点: 185°C)

(2) 成分(B)

B-1: セピオライト(TOLSA社製、商品名「PANGEL HV」)

平均粒径: 5 μ m

B-2: パリゴルスカイト(昭和KDE社製、商品名「POLEISY」)

平均粒径：50 μm

B-3：モンモリロナイト（クニミネ工業社製、商品名「クニピアF」）平

均粒径：40 μm

（3）酸（C）

C-1：リン酸（ナカライテスク社製）

C-2：塩酸（ナカライテスク社製）

以下に実施例および比較例で用いた評価方法を以下に示す。

2. 試験方法

（1）回転粘度（Pa $\cdot$ s）

B型粘度計（東機産業社製）を用いて回転粘度を測定した。なお、測定条件としては、ポリアミド6樹脂を用いた場合には80℃、0.3 rpmとした。また、ポリアミド66樹脂を用いた場合には200℃、0.3 rpmとした。

（2）樹脂組成物中の成分（B）の含有率（質量%）

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

[成分（B）の含有率] = (残渣質量) / (加熱前のポリアミド樹脂組成物の質量) $\times$ 100

（3）曲げ弾性率（GPa）

射出成形により得られた成形体について、ISO 178に従って、曲げ弾性率（GPa）を測定した。本発明においては、5.5 GPa以上であるものを実用に耐えうるものとした。なお、本実施例においては、弾性率を曲げ弾性率で代表する。

（4）密度（g/cm³）

ISO 1183に従い密度を求めた。

（5）ポリアミド樹脂の軽量化指数MO

成分（B）を含有する前の成分（A）、すなわちポリアミド樹脂が示す軽

量化指数M0を次式により算出した。

$$[\text{ポリアミド樹脂の軽量化指数} M0] = (\text{ポリアミド樹脂の密度}) / (\text{ポリアミド樹脂の弾性率})^{1/3}$$

なお、ポリアミド樹脂の密度、およびポリアミド樹脂の弾性率は、上記（３）、（４）で得られた数値を用いた。

（６）ポリアミド樹脂組成物の軽量化指数M1

成分（Ａ）と成分（Ｂ）とからなるポリアミド樹脂組成物が示す軽量化指数M1を次式により算出した。

$$[\text{ポリアミド樹脂の軽量化指数} M1] = (\text{ポリアミド樹脂組成物の密度}) / (\text{ポリアミド樹脂組成物の弾性率})^{1/3}$$

なお、ポリアミド樹脂組成物の密度、およびポリアミド樹脂組成物の弾性率は、上記（３）、（４）で得られた数値を用いた。

（７）ポリアミド樹脂組成物の軽量化率

上記（５）、（６）で得られたM0、M1を用いて次式より算出した。

$$[\text{ポリアミド樹脂組成物の軽量化率}] = \{ 1 - (\text{ポリアミド樹脂組成物の軽量化指数} M1) / (\text{ポリアミド樹脂の軽量化指数} M0) \} \times 100$$

（調製例１）

（Ａ－１）１０ｋｇ、（Ｃ－１）２０ｇ、水０．５リットルを同一容器に入れ、ホモミキサー（プライミクス社製、商品名「MARKII20」）を用いて、８０℃で攪拌混合し、次いで、オートクレーブに投入し、窒素置換後、２６０℃で９０分間攪拌しながら、ε-カプロラクタムを重合させた。

[0076] 重合終了後、得られた重合体をオートクレーブの底排弁よりストランド状に払い出し、重合体を温浴槽にて冷却固化し、カッターでペレット状に切断した。得られたペレットを９５℃の熱水で２４時間精鍊処理をして、ペレット中に残留している未反応のモノマーおよびオリゴマーを除去した。その後、８０℃で２４時間乾燥させ、さらに、８０℃で４８時間真空乾燥してポリアミド樹脂を得た。

[0077] 得られたポリアミド樹脂のペレットを、射出成形機（東芝機械社製、商品

名「EC-100」）を用いて、シリンダー温度250℃、金型温度80℃で射出成形し、成形体を作製した。得られた成形体の曲げ弾性率は2.5 GPa、密度は1.13 (g/cm³)、MOは0.83であった。調製例1で求められた軽量化指数MOを用いて、後述の実施例1～7および比較例1～3、5、6の軽量化率を算出した。

[0078] (調製例2)

(A-2)を用いた以外は、調製例1と同様の操作を行ってポリアミド樹脂を得た後、射出成形し、成形体を作製した。得られた成形体の曲げ弾性率は2.5 GPa、密度は1.13 (g/cm³)、MOは0.83であった。調製例2で求められた軽量化指数MOを用いて、後述の比較例4の軽量化率を算出した。

(調整例3)

(A-3)を用い、重合条件を270℃で90分間攪拌とした以外は、調整例1と同様の操作を行ってポリアミド樹脂を得た後、射出成形し、成形体を作製した。得られた成形体の曲げ弾性率は3.0 GPa、密度は1.14 (g/cm³)、MOは0.79であった。調製例3で求められた軽量化指数MOを用いて、実施例8、9および比較例7の軽量化率を算出した。

[0079] (実施例1)

(A-1) 10 kg、(C-1) 20 gを同一容器に入れ、80℃にて混合し、ε-カプロラクタム溶液を調製した。この溶液に、セピオライト(B-1) 1.14 kgを配合し、ホモミキサー(プライミクス社製、商品名「MARK II 20」)を用いて、80℃で4時間攪拌した。この攪拌溶液の回転粘度は67 Pa・sであった。次いで、得られた攪拌溶液に水0.5リットルを配合し攪拌して混合物を得、この混合物をオートクレーブに投入し、260℃で90分間攪拌しながら、ε-カプロラクタムを重合させた。

[0080] 重合終了後、得られた重合体をオートクレーブの底排弁よりストランド状に払い出し、重合体を温浴槽にて冷却固化し、カッターでペレット状に切断した。得られたペレットを95℃の熱水で24時間精錬処理をして、ペレッ

ト中に残留している未反応のモノマーおよびオリゴマーを除去した。その後、80℃で24時間乾燥させ、さらに、80℃で48時間真空乾燥してポリアミド6樹脂組成物を得た。

[0081] 得られたポリアミド樹脂6組成物のペレットを、射出成形機（東芝機械社製、商品名「EC-100」）を用いて、シリンダー温度250℃、金型温度80℃で射出成形し、成形体を作製した。得られた成形体の（B-1）の含有率は10質量%、曲げ弾性率は6.6 GPa、密度は1.19（g/cm³）、M1は0.64であった。軽量化率は24%であった。

[0082] （実施例2）

（A-1）10 kg、（C-1）20 gを同一容器に入れ、80℃にて混合し、ε-カプロラクタム溶液を調製した。この溶液に、（B-1）1.14 kgを配合し、ホモミキサーを用いて、80℃で2時間攪拌した。この攪拌溶液の回転粘度は25 Pa・sであった。その後の操作は、実施例1と同様に行い、評価に付した。得られた成形体の（B-1）の含有率は10質量%、曲げ弾性率は6.2 GPa、密度は1.19（g/cm³）、M1は0.65であった。軽量化率は22%であった。

[0083] （実施例3）

（A-1）10 kg、（C-1）20 gを同一容器に入れ、80℃にて混合し、ε-カプロラクタム溶液を調製した。この溶液に、（B-1）0.98 kgを配合し、ホモミキサーを用いて、80℃で10時間攪拌した。この攪拌溶液の回転粘度は32 Pa・sであった。その後の操作は、実施例1と同様に行い、評価に付した。得られた成形体の（B-1）の含有率は7質量%、曲げ弾性率は5.8 GPa、密度は1.16（g/cm³）、M1は0.65であった。軽量化率は22%であった。

[0084] （実施例4）

（A-1）10 kg、（C-1）20 gを同一容器に入れ、80℃にて混合し、ε-カプロラクタム溶液を調製した。この溶液に、（B-1）3.35 kgを配合し、ホモミキサーを用いて、80℃で3時間攪拌した。この攪拌

溶液の回転粘度は $340\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。その後の操作は、実施例1と同様に行い、評価に付した。得られた成形体の(B-1)の含有率は25質量%、曲げ弾性率は 12.5 GPa 、密度は $1.29\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、M1は0.56であった。軽量化率は33%であった。

[0085] (実施例5)

(B-1)を(B-2)に変えた以外は、実施例1と同様に行い評価に付した。攪拌溶液の回転粘度は $72\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。得られた成形体の(B-2)の含有率は10質量%、曲げ弾性率は 6.5 GPa 、密度は $1.19\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、M1は0.64であった。軽量化率は23%であった。

[0086] (実施例6)

(B-1・BR>P)の配合を 5.38 kg とした以外は、実施例1と同様に行い評価に付した。攪拌溶液の回転粘度は $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。得られた成形体の(B-1)の含有率は35質量%、曲げ弾性率は 16.5 GPa 、密度は $1.37\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、M1は0.52であった。軽量化率は35%であった。

[0087] (実施例7)

(C-1)を(C-2)に変えた以外は、実施例1と同様に行い評価に付した。攪拌溶液の回転粘度は $70\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。得られた成形体の(B-1)の含有率は10質量%、曲げ弾性率は 6.6 GPa 、密度は $1.19\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、M1は0.64であった。軽量化率は24%であった。

[0088] (実施例8)

(A-3) 10 kg 、(C-1) 20 g を同一容器に入れ、 200°C にて混合し、アジピン酸ヘキサメチレンジアミン塩溶液を調製した。この溶液に、セピオライト(B-1) 1.14 kg を配合し、ホモミキサー(プライミクス社製、商品名「MARK II 20」)を用いて、 200°C で4時間攪拌した。この攪拌溶液の回転粘度は $52\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。次いで、得られた攪拌溶液に水 0.5 リットルを配合し攪拌して混合物を得、この混合物をオートクレーブに投入し、 270°C で90分間攪拌しながら、アジピン酸ヘキサメ

チレンジアミン塩を重合させた。

[0089] 重合終了後、得られた重合体をオートクレーブの底排弁よりストランド状に払い出し、重合体を温浴槽にて冷却固化し、カッターでペレット状に切断した。その後、80℃で24時間乾燥させ、さらに、80℃で48時間真空乾燥してポリアミド66樹脂組成物を得た。

[0090] 得られたポリアミド樹脂66組成物のペレットを、射出成形機（東芝機械社製、商品名「EC-100」）を用いて、シリンダー温度285℃、金型温度80℃で射出成形し、成形体を作製した。得られた成形体の（B-1）の含有率は10質量%、曲げ弾性率は7.2 GPa、密度は1.20 (g/cm³)、M1は0.62であった。軽量化率は22%であった。

[0091] （実施例9）

（A-3）10 kg、（C-1）20 gを同一容器に入れ、200℃にて混合し、アジピン酸ヘキサメチレンジアミン塩溶液を調製した。この溶液に、（B-1）3.35 kgを配合し、ホモミキサーを用いて、200℃で3時間攪拌した。この攪拌溶液の回転粘度は365 Pa・sであった。その後の操作は、実施例1と同様に行い、評価に付した。得られた成形体の（B-1）の含有率は25質量%、曲げ弾性率は13.8 GPa、密度は1.30 (g/cm³)、M1は0.54であった。軽量化率は32%であった。

[0092] （比較例1）

（A-1）10 kg、（C-1）20 gを同一容器に入れ、80℃にて混合し、ε-カプロラクタム溶液を調製した。この溶液に、（B-1）1.14 kgを配合し、ホモミキサーを用いて、80℃で0.5時間攪拌した。この攪拌溶液の回転粘度は15 Pa・sであった。その後の操作は、実施例1と同様に行い、評価に付した。得られた成形体の（B-1）の含有率は10質量%、曲げ弾性率は5.0 GPa、密度は1.19 (g/cm³)、M1は0.70であった。軽量化率は16%であった。

[0093] （比較例2）

（A-1）10 kg、（C-1）20 gを同一容器に入れ、80℃にて混合

し、 ε -カプロラクタム溶液を調製した。この溶液に、(B-1) 0.01 kg を配合し、ホモミキサーを用いて、80°Cで4時間攪拌した。この攪拌溶液の回転粘度は0.3 Pa·sであった。その後の操作は、実施例1と同様に行い、評価に付した。得られた成形体の(B-1)の含有率は3質量%、曲げ弾性率は3.8 GPa、密度は1.15 (g/cm³)、M1は0.74であった。軽量化率は11%であった。

[0094] (比較例3)

(A-1) 10 kg、(C-1) 20 gを同一容器に入れ、80°Cにて混合し、 ε -カプロラクタム溶液を調製した。この溶液に、(B-1) 5.13 kg を配合し、ホモミキサーを用いて、80°Cで2時間攪拌した。(B-1)の含有率は45質量%であった。この攪拌溶液の回転粘度は720 Pa·sであった。この攪拌溶液は回転粘度が高いため、その後の重合が不十分となり、ポリアミド樹脂組成物を得ることができなかった。

[0095] (比較例4)

(A-2) 10 kg、(B-1) 1.14 kgを混合し、オートクレーブに投入して、220°Cに加熱し、1時間攪拌しこれらを混合した。その後、260°Cで80分間攪拌しながら、(A-2)を重合させた。重合終了後は実施例1と同様に行い、評価に付した。工程(i)～工程(iii)を経ないでポリアミド樹脂組成物を得たため、攪拌溶液の回転粘度は測定できなかった。得られた成形体の(B-1)の含有率は10質量%、曲げ弾性率は3.6 GPa、密度は1.19 (g/cm³)、M1は0.78であった。軽量化率は6.7%であった。

[0096] (比較例5)

(B-1)を(B-3)に変えた以外は、実施例1と同様に行い評価に付した。攪拌溶液の回転粘度は41 Pa·sであった。繊維状粘土鉱物を用いなく、繊維状ではない粘土鉱物を用いたため、工程(iv)におけるポリマーの熔融粘度が高くなりすぎ、重合を完了させることができず、ポリアミド樹脂組成物は得られなかった。

[0097] (比較例 6)

(A-1) 10 kg、(C-1) 20 g、水 0.5 リットルを同一容器に入れ、80℃にて混合し、ε-カプロラクタム溶液を調製した。この溶液に、(B-1) 1.14 kg を配合し、ホモミキサーを用いて、80℃で3時間攪拌した。この攪拌溶液の回転粘度は750 Pa・sであった。回転粘度が高すぎ、工程(iii)に進めず、ポリアミド樹脂組成物は得られなかった。

[0098] (比較例 7)

(A-3) 10 kg、(C-1) 20 g を同一容器に入れ、200℃にて混合し、アジピン酸ヘキサメチレンジアミン塩溶液を調製した。この溶液に、(B-1) 0.01 kg を配合し、ホモミキサーを用いて、200℃で4時間攪拌した。この攪拌溶液の回転粘度は0.5 Pa・sであった。その後の操作は、実施例1と同様に行い、評価に付した。得られた成形体の(B-1)の含有率は3質量%、曲げ弾性率は4.0 GPa、密度は1.16 (g/cm³)、M1は0.73であった。軽量化率は7.6%であった。

[0099] 調製例1および2にて得られたポリアミド樹脂の評価結果、実施例1～7および比較例1～6にて得られたポリアミド樹脂組成物の組成と評価結果を、表1にまとめて示す。

[0100]

[表1]

	ポリアミド樹脂(A)を構成するモノマー		繊維状粘土鉱物(B)		回転粘度 (Pa・s)	密度 (g/cm ³)	曲げ弾性率 (GPa)	MO	M1	軽量化率 (%)
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)						
調製例1	A-1	100				1.13	2.5	0.83		
調整例2	A-2	100				1.13	2.5	0.83		
調整例3	A-3	100				1.14	3.0	0.79		
実施例1	A-1	90	B-1	10	67	1.19	6.6		0.64	24
実施例2	A-1	90	B-1	10	25	1.19	6.2		0.65	22
実施例3	A-1	93	B-1	7	32	1.16	5.8		0.65	22
実施例4	A-1	75	B-1	25	340	1.29	12.5		0.56	33
実施例5	A-1	90	B-2	10	72	1.19	6.5		0.64	23
実施例6	A-1	65	B-1	35	400	1.37	16.5		0.52	35
実施例7	A-1	90	B-1	10	70	1.19	6.6		0.64	24
実施例8	A-3	90	B-1	10	52	1.20	7.2		0.62	22
実施例9	A-3	75	B-1	25	365	1.30	13.8		0.54	32
比較例1	A-1	90	B-1	10	15	1.19	5		0.70	16
比較例2	A-1	97	B-1	3	0.3	1.15	3.8		0.74	11
比較例3	A-1	55	B-1	45	720	—	—		—	—
比較例4	A-2	90	B-1	10	—	1.19	3.6		0.78	6.7
比較例5	A-1	90	B-3	10	41	—	—		—	—
比較例6	A-1	90	B-1	10	750	—	—		—	—
比較例7	A-3	97	B-1	3	0.5	1.16	4.0		0.73	7.6

—は測定できなかったことを示す。

[0101] 実施例1～7で得られたポリアミド樹脂組成物は、密度を大幅に増加させることなく、曲げ弾性率を向上させることができたため、22%以上の軽量

化率を達成していた。特に、実施例 4 および実施例 6 で得られたポリアミド樹脂組成物においては、成分 (B) の含有量が多かったため、曲げ弾性率を十分に向上させることができ、軽量化率が増加した。したがって、このようなポリアミド樹脂組成物から得られる成形体は、弾性率を損なわずに軽量化することができた。

[0102] 比較例 1 は、工程 (ii) における回転粘度が好ましい範囲より低いものであったため、成分 (B) の分散が悪くなり、曲げ弾性率が劣った。その結果 22% 以上の軽量化率を達成することができなかった。そのため、このようなポリアミド樹脂組成物から得られる成形体は、弾性率を損なわずに軽量化することができなかった。

[0103] 比較例 2、7 で得られたポリアミド樹脂組成物においては、繊維状粘土鉱物 (B) の含有量が本発明で規定する量よりも過少であったため、曲げ弾性率が劣り、22% 以上の軽量化率を達成することができなかった。そのため、このようなポリアミド樹脂組成物から得られる成形体は、弾性率を損なわずに軽量化することができなかった。

[0104] 比較例 3 においては、繊維状粘土鉱物 (B) の含有量が本発明で規定する量よりも過多であった。その結果、回転粘度が高すぎて重合が不十分となり、ポリアミド樹脂組成物を得ることができなかった。

[0105] 比較例 4 で得られたポリアミド樹脂組成物においては、工程 (i)、(ii) および (iii) を経なかったため、重合の進行に従って回転粘度が高く重合が不十分となり、曲げ弾性率が劣った。その結果 22% 以上の軽量化率を達成することができなかった。そのため、このようなポリアミド樹脂組成物から得られる成形体は、弾性率を損なわずに軽量化することができなかった。

[0106] 比較例 5 においては、繊維状ではない粘土鉱物を用いたため、工程 (iv) において重合を完了させることができず、ポリアミド樹脂組成物は得られなかった。

[0107] 比較例 6 においては、工程 (i) において水の配合を行ったため、工程 (ii) における回転粘度が本発明の好ましい範囲より高くなりすぎ、重合が不十分と

なり、ポリアミド樹脂組成物を得ることができなかった。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、曲げ特性が十分に強化され、かつ軽量であるため電気・電子機器分野や、自動車分野、あるいは機械分野などにおいて、有用である。

請求の範囲

[請求項1] ポリアミド樹脂（A）と繊維状粘土鉱物（B）からなるポリアミド樹脂組成物であって、ポリアミド樹脂組成物100質量%中、繊維状粘土鉱物（B）の含有量が5～35質量%であり、下記式（I）で示される軽量化率が22～40%であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

（I）：
$$\left[1 - \left\{ \text{ポリアミド樹脂（A）と繊維状粘土鉱物（B）からなるポリアミド樹脂組成物} \right\} \text{が示す軽量化指数} \right] / \left\{ \text{繊維状粘土鉱物（B）を含有する前のポリアミド樹脂（A）が示す軽量化指数} \right\} \right] \times 100$$

なお、上記式（I）において、軽量化指数は下記式（I I）で示される。

（I I）：
$$\left(\text{樹脂、または樹脂組成物の密度} \right) / \left(\text{樹脂、または樹脂組成物の弾性率} \right)^{1/3}$$

[請求項2] 請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物を製造する方法であって、以下の（i）～（iv）の工程を、この順で含むことを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法。

（i）ポリアミド樹脂（A）を構成するモノマーの融点以上の温度Tで、ポリアミド樹脂（A）を構成するモノマーと酸（C）とを混合し混合溶液を得る工程

（ii）上記（i）で得られた混合溶液に繊維状粘土鉱物（B）を配合し、攪拌し攪拌溶液を得る工程

（iii）上記（ii）で得られた攪拌溶液に水を配合し混合物を得る工程

（iv）上記（iii）で得られた混合物を加熱しポリアミド（A）を構成するモノマーを重合する工程

[請求項3] 上記工程（ii）で得られた攪拌溶液において、前記モノマーの融点以上の温度TにおけるB型粘度計で測定した回転粘度が20～500 Pa・sとなるように攪拌することを特徴とする請求項2に記載の樹脂

組成物の製造方法。

[請求項4] 請求項 1 に記載の樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G69/00-69/50, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08F2/00-2/60

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
P, X P, A	JP 2010-254992 A (Unitika Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; paragraphs [0011], [0034], [0038] to [0042] (Family: none)	1, 4 2, 3
A	JP 63-251461 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 18 October 1988 (18.10.1988), claims; page 5, upper right column, line 13 to page 7, upper left column (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 December, 2010 (28.12.10)Date of mailing of the international search report
18 January, 2011 (18.01.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070762

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-72723 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 03 April 1987 (03.04.1987), claims; page 4, upper left column, line 9 to upper right column, line 1; upper right column, lines 7 to 10, 15 to 17; page 6, lower left column, line 15 to lower right column, line 10 (Family: none)	1-4
A	JP 62-64827 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 23 March 1987 (23.03.1987), claims; page 4, upper right column, lines 8 to 20; lower left column, lines 6 to 9, 14 to 16 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/00-69/50, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08F2/00-2/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
P, X P, A	JP 2010-254992 A（ユニチカ株式会社）2010.11.11, 特許請求の範囲、【0011】、【0034】、【0038】～【0042】（ファミリーなし）	1, 4 2, 3
A	JP 63-251461 A（株式会社豊田中央研究所）1988.10.18, 特許請求の範囲、第5頁右上欄第13行～第7頁左上欄（ファミリーなし）	1 - 4
A	JP 62-72723 A（株式会社豊田中央研究所）1987.04.03, 特許請求の範囲、第4頁左上欄第9行～同頁右上欄第1行、同頁右上欄第7 -	1 - 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

一宮 里枝

4 J

4 8 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	10行、同頁同欄第15－17行、第6頁左下欄第15行－同頁右下欄第10行（ファミリーなし） JP 62-64827 A（株式会社豊田中央研究所）1987.03.23，特許請求の範囲、第4頁右上欄第8－20行、同頁左下欄第6－9行、同頁同欄第14－16行（ファミリーなし）	1－4