



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 77/00, C08K 7/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/12630</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03797</p> <p>(22) 国際出願日 1998年8月27日(27.08.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒755-8633 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 田中秀徳(TANAKA, Hideho)(JP/JP) 渡辺邦夫(WATANABE, Kunio)(JP/JP) 〒755-8633 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部興産株式会社 高分子研究所内 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 津国 肇(TSUKUNI, Hajime) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目22番12号 SVAX TSビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 ポリアミド樹脂組成物及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract A polyamide resin composition comprising a polyamide resin and fibrous xonotlite, characterized in that the xonotlite content is 1 wt.% or above but below 10 wt.%, that the xonotlite has a BET specific surface area of 21 m²/g or above as determined by the nitrogen adsorption method and a specific shape, and preferably that the crystallinity of the polyamide resin is 0.40 or above as represented by the formula: $\Delta H_m / \{\Delta H_0(1-W_f)\}$ wherein ΔH_m is the heat of fusion of the polyamide resin composition as found under specific conditions; W_f is the weight fraction of the fibrous xonotlite in the composition; and ΔH_0 is the heat of fusion of crystal of the polyamide resin. Moldings of the composition exhibit excellent physical properties by virtue of the speedy crystallization and excellent moldability of the composition and the high crystallinity of the polyamide resin, thus being widely usable as automobile materials, electrical and electronic components, parts of precision machines, wrapping materials and so on.</p>		

(57)要約

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂と繊維状ゾノ
トライトとからなり、前記繊維状ゾノトライトが、1重量%以上
10重量%未満含まれるとともに、その窒素吸着によるBET比表
面積が $21\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でありかつ特定の形状を有し、好ましくは特
定の条件で観察されるポリアミド樹脂組成物の融解熱を ΔH_m 、該樹
脂組成物中の前記繊維状ゾノトライトの重量分率を W_f 、ポリアミド
樹脂の結晶融解熱を ΔH_0 としたとき、 $\Delta H_m / \{ \Delta H_0 (1 - W_f) \}$
で示されるポリアミド樹脂の結晶化度が0.40以上であることを
特徴とするものであり、本発明の組成物を用いて成形されるポリア
ミド樹脂成形品は、結晶化が早く、成形性に優れていると同時に、
ポリアミド樹脂の結晶性も高いので、良好な物性を与えることがで
き、したがって、自動車材料、電気・電子部品、精密機械部品、包
装材料などとして幅広く使用できるものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

ポリアミド樹脂組成物及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、ポリアミド樹脂組成物及びその製造方法に関し、更に詳しくは、早められた結晶化速度を有するポリアミド樹脂組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

- 10 窒素吸着によるBET比表面積が $21\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の繊維状ゾノトライト5～75重量%とポリアミド樹脂25～95重量%とからなる樹脂組成物は既に公知である（特開平7-216133号公報参照）。上記公報には、この樹脂組成物が、従来の繊維状無機物質／有機高分子物質複合材料に比較して、高強度・高剛性で、耐熱性と耐衝撃性のバランスがとれた有機高分子複合材料が提供されることが開示されている。しかし、上記公報には、使用されるポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂の結晶化速度については全く記載されていない。

本発明の目的は、早められた結晶化速度を有するとともに、結晶性が高められたポリアミド樹脂成形品を与えるポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

- 20 そこで、本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の性状を有する（つまり、特定の比表面積および特定の形状を持つ）特定量の繊維状ゾノトライトとポリアミド樹脂とから得られ、そして、該ポリアミド樹脂の結晶融解熱（ ΔH_m ）（ cal/g ）と、特定の条件において観察されるポリアミド樹脂組成物の融解熱（ ΔH_m ）（ cal/g ）とから前記式（I）によって求められるポリアミド樹脂組成物中のポリアミド樹脂の結晶化度が特定の範囲
- 25 にあるポリアミド樹脂／繊維状ゾノトライト組成物を提供すれば、上記の目的が達成され得ることを見つけ、本発明を完成するに至った。

発明の開示

本発明における第1の発明は、ポリアミド樹脂と繊維状ゾノトライトとからな

り、かつ繊維状ゾノトライトが1重量%以上10重量%未満の範囲に含まれているポリアミド樹脂組成物であって、前記繊維状ゾノトライトが、 $21\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積（ただし、窒素吸着によるBET法での測定値）を有するとともに、 $0.1\ \mu\text{m} \leq D < 0.5\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m} \leq L < 5\ \mu\text{m}$ および $10 \leq L/D < 20$ （ただし、DおよびLは、それぞれ、繊維状ゾノトライトの平均繊維径および平均繊維長を示す）を同時に満足するものであることを特徴とするポリアミド樹脂組成物に関する。

本発明における第2の発明は、ポリアミド樹脂組成物を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で室温から該樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂の平衡融点より 30°C 高い温度まで昇温し、この温度で5分間保持して該樹脂組成物を完全に熔融させた後、一定の冷却速度で 30°C まで冷却して5分間保持し、さらに、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した場合に観察される融解熱と、前記ポリアミド樹脂の結晶融解熱とから、下記式（I）：

$$\text{結晶化度} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times (1 - W_f)} \quad (\text{I})$$

ここで ΔH_m ：ポリアミド樹脂組成物を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で室温からポリアミド樹脂の平衡融点より 30°C 高い温度まで昇温し、この温度で5分間保持して該樹脂組成物を完全に熔融させた後、一定の速度で 30°C まで冷却して5分間保持し、さらに、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した場合に観察される融解熱（ cal/g ）

ΔH_0 ：ポリアミド樹脂の結晶融解熱（ cal/g ）

W_f ：ポリアミド樹脂組成物中の繊維状ゾノトライトの重量分率（—）によって求められるポリアミド樹脂の結晶化度が 0.40 以上であることを特徴とする上記第1の発明に係わるポリアミド樹脂組成物に関する。

本発明における第3の発明は、上記ポリアミド樹脂組成物を、該樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂の平衡融点より 10°C 高い温度以上、該融点より 60°C 高い温度で該樹脂組成物を完全に熔融混練させた後、 $5^\circ\text{C}/\text{分} \sim 100^\circ\text{C}/\text{分}$ の範囲内で決められた一定の冷却速度で室温まで冷却することを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明に述べる繊維状ゾノトライトとは、ゾノトライト（示性式： $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ 、化学式： $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）の針状結晶物質をいう。

5 本発明では、その比表面積の値が非常に重要であり、 $21\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上（ただし、窒素吸着によるBET法での測定値である）でなければならない。この値が $30\text{m}^2/\text{g}$ より小さい繊維状ゾノトライトの場合、ポリアミド樹脂との濡れ性が悪くなり、特に、 $21\text{m}^2/\text{g}$ より小さい比表面積を有する繊維状ゾノトライトの場合は、この濡れ性の悪化が著しいため、前述した本発明の目的を達成することができない。

10 さらに、本発明において、繊維状ゾノトライトの繊維の形状としては、特に、平均繊維長（L）が $1\mu\text{m} \leq L < 5\mu\text{m}$ 、平均繊維径（D）が $0.1\mu\text{m} \leq D < 0.5\mu\text{m}$ 、そして、アスペクト比（L/D）が $10 \leq L/D < 20$ の条件を同時に満足することが必要である。

15 Dが $0.1\mu\text{m}$ 未満のものやLが $5\mu\text{m}$ 以上のものでは、繊維状ゾノトライトとポリアミド樹脂との混合・混練時に、前記繊維状ゾノトライトが折れる恐れがある。一方、Dが $0.5\mu\text{m}$ 以上のものやLが $1\mu\text{m}$ 未満のものでは、得られるポリアミド樹脂組成物の、前記繊維状ゾノトライトによる機械的強度の向上効果が十分ではない。

20 また、L/Dが10未満の場合には、得られるポリアミド樹脂組成物において、十分な機械的強度を得ることができない。L/Dが20以上の場合には、繊維状ゾノトライトの嵩比重が小さくなりすぎ、本発明のポリアミド樹脂組成物製造時などに混練が困難になる。

25 上述したような特定の性状を有する本発明の繊維状ゾノトライトは、以下に詳述するように、例えば、特開平6-128412号公報に記載された製造法、すなわち、石灰質原料と珪酸質原料とを特定の割合で配合し、水熱合成反応させることにより製造される。

石灰質原料としては、生石灰、消石灰、カーバイド滓などがあり、酸化マグネシウムなどの不純物の少ないものが好ましい。また、珪酸質原料としては、珪石、珪砂および石英の粉碎品、珪酸、無水珪酸、シリカゲル、ケイソウ土、白土およ

びフェロシリコンダストなどが挙げられる。これらの珪酸質原料は、不純物が少なくかつ平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の微粉状のものが望ましい。これら両者の配合割合(Ca/Si比)は、理論当量よりも若干小さく、 $0.8\sim 0.99$ とするのが好ましい。また、混合する水の割合は、前記石灰質原料と前記珪酸質原料の総重量の $5\sim 40$ 倍、好ましくは $8\sim 30$ 倍であることが望ましい。

そして、水熱合成反応は、例えば、上記所定割合の石灰質原料、珪酸質原料および水をオートクレーブに投入し、攪拌しながら $180\sim 240^\circ\text{C}$ で通常 $1\sim 8$ 時間かけて行えばよい。この場合、所定割合の石灰質原料、珪酸質原料および水をあらかじめスラリー状に混合した後、オートクレーブに投入してもよい。

10 水熱合成反応における反応温度および反応時間は重要な因子であり、上記範囲を外れる場合、前述したような本発明に用いる特定の比表面積を有する繊維状ゾノトライトが得られない。

本発明においては、上述の製法によって得られた繊維状ゾノトライトは、後述するポリアミド樹脂とからなる組成物に対するその補強効果を一層向上させるために、さらに、表面が界面活性剤および/またはカップリング剤(以下「表面処理剤」という)によって処理されることが望ましい。

すなわち、表面処理剤は、前記繊維状ゾノトライトの、マトリックス樹脂、つまり、ポリアミド樹脂との親和性を向上させ、その補強効果、つまり、機械的強度をより一層高める目的で使用されるものである。このような表面処理剤としては、具体的には、次のようなものが使用され得る。

25 界面活性剤としては、陰イオン系、陽イオン系、両性系および非イオン系界面活性剤のいずれも使用できる。陰イオン系界面活性剤としては、アルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ステアリン酸塩など、陽イオン系界面活性剤としては、テトラデシルアミン酢酸塩、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなど、両性系界面活性剤としては、ジメチルアルキルラウリルペタインなど、そして、非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどが挙げられる。また、カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、特に γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -

アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β（アミノプロピル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-ジブチルアミノプロピルトリメトキシシランおよびγ-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのアミノシランカップリング剤の他に、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、クロム系カップリング剤、ホウ素系カップリング剤などが挙げられる。

これら表面処理剤の添加量は、前記繊維状ゾノトライト（乾燥物基準）に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～8重量%であるべきである。

10 添加量が0.1重量%未満では、前述の強度向上効果が十分でなく、また、添加量が10重量%を越える場合は、添加量を増加しても前述の強度向上効果はほとんど高まらない。なお、添加量が0.1～0.5重量%の範囲では、前述の強度向上効果が十分でないことがあり、添加量が8～10重量%の範囲では、前述の強度向上効果の上昇が望めなくなる傾向がある。

15 本発明においては、前述したように、水熱合成反応によって得られた繊維状ゾノトライトスラリーをオートクレーブから抜き出し、繊維状ゾノトライトの表面処理を行う。表面処理方法は、特に限定しないが、例えば、繊維状ゾノトライトスラリーにそのまま、あるいは、適当量の水を加えた後に、前記表面処理剤を添加し、適当な装置によりスラリー状態で混合・攪拌する。引き続き、遠心脱水機
20 あるいはフィルタープレス機などにより余剰の水分を濾過分離し、ケーキ状の繊維状ゾノトライトを得るのである。

また、この表面処理については、前記の繊維状ゾノトライトスラリーを乾燥した後、少量の水あるいは溶媒に溶解した前記表面処理剤を用いて行う、いわゆる乾式処理法によってもよいが、操作が煩雑となり、また、表面処理の効果が小さく、特にメリットはない。

次に、上述のようにして表面処理剤を付着したケーキ状の繊維状ゾノトライトは、乾燥および、前記表面処理剤としてカップリング剤を使用した場合は、さらに熱処理され、本発明に使用される繊維状ゾノトライトが得られる。

前記乾燥は、熱風循環式乾燥器、赤外線加熱式乾燥器など公知の乾燥器を用い

て100～150℃の温度で20～30時間かけて、繊維状ゾノトライトの水分が1重量%以下になる程度まで行うことが好ましい。また、表面処理剤としてカップリング剤を使用した場合の熱処理は、前記の100～150℃および20～30時間の加熱下での水分の乾燥に続いて行うことが好ましい。

- 5 さらにまた、本発明に使用される繊維状ゾノトライトは、後述するポリアミド樹脂との混合・混練を容易に行う目的で顆粒状に造粒されてもよい。

顆粒状の繊維状ゾノトライトは、前記の表面処理剤を付着したケーキ状の繊維状ゾノトライトを、造粒機によって径が1～8mmの顆粒状に成形し、続いて、上記乾燥および、前記表面処理剤としてカップリング剤を使用した場合は、さらに熱処理を行うことによって得られる。この場合、前記造粒機としては、特に制限されるものではなく、回転縦型造粒機、回転ドラム型造粒機、回転さら型造粒機、スクリー押出造粒機、ロール押出造粒機など公知の造粒機を用いることができる。また、顆粒状の繊維状ゾノトライトの径が前記の範囲を逸脱する場合、
10 混練が困難となり、ロールやバンバリーミキサーなどで逐次的に充填し、混合・混練を行わなければならない、繊維状ゾノトライトが著しく破壊して得られる樹脂組成物の機械的強度の低下を生じることがある。

なお、本発明においては、顆粒状の繊維状ゾノトライトの製造に際し、前記のケーキ状の繊維状ゾノトライトをそのまま乾燥および必要に応じて熱処理し、
20 径5mm程度に砕く方法で顆粒状に成形してもよい。しかし、粉が生じやすく、かつ、嵩がやや大きく取り扱いにやや難がある。

本発明において使用するポリアミド樹脂としては、結晶性のポリアミド樹脂であれば、公知のものを使用することができる。例えば、三員環以上の環状脂肪族ラクタムを開環重合して得られる結晶性ポリアミド類、ジアミンとジカルボン酸を重縮合して得られる結晶性ポリアミド類、ジアミンとジカルボン酸から得られる塩を重縮合して得られる結晶性ポリアミド類、 ω -アミノカルボン酸を重縮合して得られる結晶性ポリアミド類、あるいは、これらポリアミド形成モノマー成分の2種以上を共重合して得られる結晶性共重合ポリアミド類などが挙げられる。
25 あるいはまた、これらの結晶性ポリアミド類または結晶性共重合ポリアミド類の

2種以上の混合物を使用することもできる。

上記ジアミンとしては、例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルヘキサメチレンジアミン、3-メチルヘキサメチレンジアミン、2-エチルオクタメチレンジアミンおよび3-tert-ブチルヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、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、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、イソホロンジアミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンおよび2, 2-ビス-(4'-アミノシクロヘキシル)プロパンなどの脂環族ジアミン、および、m-キシリレンジアミンおよびp-キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンが挙げられる。

一方、上記ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-tert-ブチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジオン酸、デカンジオン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、トリデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ペンタデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、アイコサンジオン酸、リンデル酸の2量体のジカルボン酸およびオレイン酸の2量体のジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸および1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、および、テレフタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、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、1, 3-アントラ

センジカルボン酸、1, 4-アントラセンジカルボン酸、1, 5-アントラセン
ジカルボン酸、1, 9-アントラセンジカルボン酸、2, 3-アントラセンジカ
ルボン酸、9, 10-アントラセンジカルボン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカ
ルボン酸、ビフェニル-2, 3'-ジカルボン酸および3-(4-カルボキシフェ
5 ニル) 1, 1, 3-インダンカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

そして、前記ジアミンとジカルボン酸から得られる塩としては、例えば、エチ
レンジアンモニウムアジペート、テトラメチレンジアンモニウムアジペート、テ
トラメチレンジアンモニウムピメレート、テトラメチレンジアンモニウムアゼ
レート、ペンタメチレンジアンモニウムセバケート、ヘキサメチレンジアンモニ
10 ウムアジペート、ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート、ヘキサメチレンジ
アンモニウムスクシネート、オクタメチレンジアンモニウムアジペート、オクタ
メチレンジアンモニウムセバケート、ノナメチレンジアンモニウムアジペート、
ノナメチレンジアンモニウムセバケート、デカメチレンジアンモニウムアジペー
ト、ウンデカメチレンジアンモニウムセバケート、ドデカメチレンジアンモニウ
15 ムアジペート、ドデカメチレンジアンモニウムセバケートおよびp-キシリレン
ジアンモニウムセバケートなどの上記ジアミンと上記ジカルボン酸から得られる
等モル塩を挙げることができる。

また、前記 ω -アミノカルボン酸としては、例えば、 ϵ -アミノカプロン酸、
 ω -アミノヘプタン酸、 ω -アミノノナン酸、 ω -アミノウンデカン酸および ω -
20 アミノドデカン酸などを挙げることができ、前記三員環以上の環状脂肪族ラクタ
ムとしては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 ω -エナントラクタム、 α -ピロリ
ドン、 δ -メチルピロリドン、 α -ピペリドン、 ω -ウンデカンラクタムおよび
 ω -ドデカラクタムなどを挙げることができる。

したがって、具体例としては、ポリスクシンアミド(ナイロン4)、ポリカプ
25 ラミド(ナイロン6)、ポリ ω -アミノノナン酸(ナイロン9)、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ポアミド(ナイ
ロン66)、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
チレンドデカノアミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、
ポリドデカンアミド(ナイロン12)などの脂肪族ホモポリアミド、ポリヘキサ

メチレンテレフタラミド（ナイロン6 T（Tは、テレフタル酸成分単位を表わす。以下において同じ））、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6（MXDは、m-キシリレンジアミン成分単位を表わす。以下において同じ））、ポリメタキシリレンスベラミド（ナイロンMXD8）、ポリメタキシリレンセバカミド（ナイロンMXD10）、ポリパラキシリレンアジパミド（ナイロンPXD6（PXDは、p-キシリレンジアミン成分単位を表わす。以下において同じ））、ポリパラキシリレンピメラミド（ナイロンPXD7）、ポリパラキシリレンアゼラミド（ナイロンPXD9）、ポリパラキシリレンセバカミド（ナイロンPXD10）などの半芳香族ホモポリアミドなど、および、共重合ポリアミド類として、ナイロン6/66、ナイロン6/11、ナイロン6/12、ナイロン6/610、ナイロン6/612、ナイロン66/610、ナイロン66/612、ナイロン6/66/610、ナイロン6/66/612、ナイロン6/66/11、ナイロン6/66/12、ナイロン6/6T、ナイロン6/6I（Iは、イソフタル酸成分単位を表わす。以下において同じ）、ナイロン66/6T、ナイロン66/6I、ナイロン6T/6I、ナイロン6/11/6T、ナイロン6/12/6T、ナイロン6/11/6I、ナイロン6/12/6I、ナイロン66/11/6T、ナイロン66/12/6T、ナイロン66/11/6I、ナイロン66/12/6I、ナイロン6/6T/6I、ナイロン66/6T/6I、ナイロン11/6T/6I、ナイロン12/6T/6I、ナイロン6/MXD6、ナイロン66/MXD6、ナイロンMXD6/PXD6、ナイロンMXD7/PXD7、ナイロンMXD9/PXD9およびナイロンMXD10/PXD10などを挙げる事ができる。

また、これらのホモポリアミド類や共重合ポリアミド類の混合物なども具体例として挙げられる。

本発明においては、これらの中でもナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6/66、ナイロン6/66/12、ナイロン66/6Tなどを特に好適な例として挙げる事ができる。

また、本発明において用いられる前記ポリアミド樹脂は、末端基の種類および濃度、あるいは、分子量および分子量分布に特別な制限はない。

さらに、本発明の効果が阻害されない範囲で、前記ポリアミド樹脂と前記繊維状ゾノトライトとからなるポリアミド樹脂組成物の特性改善や製造改善のために、通常樹脂に配合される各種副資材、すなわち、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、粘着性付与剤、シー
5 ル性改良剤、防曇剤、結晶核剤、離型剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、架橋剤、発泡剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、染料、香料などの添加剤や改質剤の他、充填剤や補強材などを添加することもできる。

上記充填剤や補強材としては、例えば、有機質としての木粉、パルプ、および無機質としての鉄、銅、金、銀、アルミニウムなどのウイスキー、フレーク、繊維
10 維または粉末状の金属、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、活性炭、中空球などの炭素材料、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、マグネシア、カルシア、チタン酸カリウム、各種フェライト類および塩基性硫酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム他の複合酸化物類を含む酸化物、タルク、クレー、マイカ、アスベストおよび珪酸亜鉛などの珪酸塩、
15 各種金属の水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ホウ珪酸塩、アルミノ珪酸塩、チタン酸塩、塩基性硫酸塩、塩基性炭酸塩およびその他の塩基性塩など、ガラス繊維、ガラス中空球、ガラスフレークなどのガラス材料、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、ムライト、コージェライトなどのセラミックス、フライアッシュやマイクロシリカなどの廃棄物などが挙げられる。

さらにまた、その他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、ゴム類などを必要に応じて、本発明の効果が阻害されない範囲の量で配合することができ、また、
20 これらを架橋配合させることもできる。

ところで、本発明においては、前記ポリアミド樹脂と前記繊維状ゾノトライトとからなるポリアミド樹脂組成物中における前記繊維状ゾノトライトの含有量が
25 1重量%以上かつ10重量%未満であることが必要であり、好ましくは1~7重量%の範囲であり、更に好ましくは3~7重量%の範囲である。

前記繊維状ゾノトライトの含有量が1重量%より少ないと、本発明本来の目的であるポリアミド樹脂への繊維状ゾノトライトの補強効果が十分ではない。また、前記繊維状ゾノトライトの含有量が10重量%以上の場合は、ポリアミド樹脂の

結晶性改良効果が発現しないし、結晶化速度の上昇効果も飽和してしまうので好ましくない。

そして、本発明のポリアミド樹脂組成物は、上記のような成分、つまり、前記ポリアミド樹脂と前記繊維状ゾノトライト、および、これら成分の上述したような配合から構成され、さらに、次に示すような特性を有するものであることが必要である。

すなわち、本発明のポリアミド樹脂組成物を10℃/分の速度で室温(23℃)から該ポリアミド樹脂組成物を構成する前記ポリアミド樹脂の平衡融点より30℃高い温度まで昇温し、この温度で5分間保持して該ポリアミド樹脂組成物を完全に溶融させた後、5℃/分~100℃/分の範囲内で決められた一定の冷却速度で30℃まで冷却して5分間保持し、さらに、10℃/分の速度で昇温した場合に観測される融解熱(ΔH_m) (cal/g)と、前記ポリアミド樹脂の結晶融解熱(ΔH_0) (cal/g)とから、次式(I)：

$$\text{結晶化度} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times (1 - W_f)} \quad (I)$$

ここで ΔH_m ：ポリアミド樹脂組成物を10℃/分の速度で室温からポリアミド樹脂の平衡融点より30℃高い温度まで昇温し、この温度で5分間保持して該樹脂組成物を完全に溶融させた後、一定の速度で30℃まで冷却して5分間保持し、さらに、10℃/分の速度で昇温した場合に観察される融解熱 (cal/g)

ΔH_0 ：ポリアミド樹脂の結晶融解熱 (cal/g)

W_f ：ポリアミド樹脂組成物中の繊維状ゾノトライトの重量分率 (-)

によって求められる前記ポリアミド樹脂の結晶化度が0.40以上であることが必要である。例えば、本発明のポリアミド樹脂組成物がナイロン6樹脂と前記繊維状ゾノトライトからなる場合、融解熱(ΔH_m)として、ポリアミド樹脂組成物を10℃/分の速度で室温(23℃)から255℃まで昇温し、255℃で5分間保持してポリアミド樹脂組成物を完全に溶融させた後、5℃/分~100℃/分の範囲内で決められた一定の冷却速度で30℃まで冷却して5分間保持し、さらに、10℃/分の速度で昇温した場合に観測される融解熱 (cal/g)を採

用するとともに、ナイロン6樹脂の結晶融解熱 (ΔH_0) を 45 cal/g (高分子学会編「高分子の固体構造 II」、共立出版発行(1984)参照)として、前記式(I)により求められるナイロン6樹脂の結晶化度が0.40以上である必要がある。

- 5 前記式(I)によって求められる前記ポリアミド樹脂の結晶化度が0.40未満の場合、早められた結晶化速度を有するとともに結晶性が高められたポリアミド樹脂成形品を得ることができず、本発明の目的を達成できない。

次に、本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は、以下のようにして行うことができる。

- 10 すなわち、前記ポリアミド樹脂および前記繊維状ゾノトライトからなるポリアミド樹脂組成物は、以下に記載の方法で製造される。一般的には、前述の所定量の前記ポリアミド樹脂および前記繊維状ゾノトライトを、該樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂の平衡融点より 10°C 高い温度以上、該融点より 60°C 高い温度以下の温度で該樹脂組成物を混練機を用いて完全に溶融混練させた後、 $5^\circ\text{C}/$
15 分 $\sim 100^\circ\text{C}/$ 分の範囲内で決められた一定の冷却速度で室温まで冷却し、本発明のポリアミド樹脂組成物とされる。

- この際、溶融混練温度は、使用するポリアミド樹脂の融点より 10°C 高い温度以上、該融点より 60°C 高い温度以下、好ましくは該融点より 10°C 高い温度以上、該融点より 40°C 高い温度以下である。なお、前記ポリアミド樹脂の混合物
20 を使用する場合は、使用するポリアミド樹脂の内、高い融点を有するポリアミド樹脂を基準に選ばばよい。

- 溶融混練温度がポリアミド樹脂の融点 $+10^\circ\text{C}$ よりも低いと、混練機内において、ポリアミド樹脂の溶融粘度が高くなりすぎるとともに、該樹脂の融点以下の温度となる部分が生じ、製造中に該樹脂が固化するなどして、混練不良を起こす
25 可能性がある。また、溶融混練温度がポリアミド樹脂の融点 $+60^\circ\text{C}$ より高いと、該樹脂の熱分解や熱劣化が起こり、得られるポリアミド樹脂組成物の着色や物性低下をもたらすので好ましくない。

なお、溶融混練温度に係るこれらの好ましくない現象の発生を確実に防止するためには、溶融混練温度は上述の好ましい範囲内の温度にすべきである。

前記混練機としては、例えば、一軸押出機や二軸押出機などの押出機、二軸連続ミキサー、バンバリーミキサー、スーパーミキサー、ミキシングロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフなどを挙げることができ、本発明のポリアミド樹脂組成物は、一般にペレット状として得るのが通常である。

- 5 前記混練機としては、上記の中でも押出機が好ましく、二軸押出機が特に好ましい。

さらに、前記ポリアミド樹脂と前記繊維状ゾノタイトの熔融混練の際におけるこれら成分の添加、混合順序については、任意に選択することができる。例えば、熔融混練に先立ち、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダーなどを用いて、前記ポリアミド樹脂と前記繊維状ゾノタイトとを混合した後、この混合物を押出機のホッパーに供給してもよく、また、押出機のホッパーには前記ポリアミド樹脂のみを供給し、前記繊維状ゾノタイトを押出機の途中から供給してもよい。なお、前記ポリアミド樹脂組成物を製造するにあたって、押出機のホッパーあるいは押出機の途中から、必要に応じて同時に前述の各種副資材を添加することもできる。

10
15

次いで、この温度で組成物を保持して、該樹脂組成物を完全に熔融混練させた後、 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の範囲内で決められた一定の冷却速度で室温まで冷却する。冷却速度は、一定であることが必要であり、 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の範囲であることが好ましく、 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の範囲であることが特に好ましい。この冷却速度が $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ より速いと、ポリアミド樹脂の結晶化度が 0.4 より低くなる場合があり、本発明の目的を達成することができない。一方、 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ より遅いと、熔融樹脂組成物が固化するのに時間がかかりすぎ、工業的観点から好ましくない。

20

このようにして得られたポリアミド樹脂組成物について、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した場合に観測される融解熱 (ΔH_m) (cal/g) と、前記ポリアミド樹脂の結晶融解熱 (ΔH_0) (cal/g) とから、前記式 (I) によって前記ポリアミド樹脂の結晶化度を求めると、 0.40 以上のものが得られる。

25

このようにして得られた本発明のポリアミド樹脂組成物は、射出成形、押出成形、圧縮成形、中空成形などの、公知の種々の成形法により所望の形状に成形さ

れ、ポリアミド樹脂成形品が得られる。

実施例

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これら実施例および比較例によって何ら限定を

5 受けるものではない。

なお、以下の実施例および比較例において述べるポリアミド樹脂成形品の物性評価方法については、下記の方法に従って行った。すなわち、示差走査熱量計(パーキンエルマー社製、型式：DSC 7)を用い、結晶化速度の目安として結晶化温度を、また、結晶性の指標として結晶化度を、それぞれ、下記の方法により求めた。測定は、ナイロン6樹脂組成物の試料10mgを用い、液体窒素を冷却媒体としてヘリウム雰囲気中で行った。

(1) 結晶化温度

試料を10℃/分の速度で室温から255℃まで昇温し、この温度で5分間保持して完全に溶解させた。その後、決められた一定の冷却速度で冷却した場合に
15 観察される結晶化のピーク温度を求め、結晶化温度とした。

(2) 結晶化度

試料を前記第(1)項と同様にして30℃まで冷却して5分間保持した後、10℃/分の速度で昇温した場合に観察される融解熱(ΔH_m) (cal/g)を求めた。そこで、ナイロン6樹脂の結晶融解熱(ΔH_0)を45 cal/gとし、ナイロン6樹脂の結晶化度を次式(II)で算出した。

$$\text{結晶化度} = \frac{\Delta H_m}{45 (1 - W_f)} \quad (\text{II})$$

ここで ΔH_m : ナイロン6樹脂組成物試料を10℃/分の速度で室温から255℃まで昇温し、255℃で5分間保持して該樹脂組成物を完全に融解した後、決められた一定の冷却速度で30℃まで冷却して5分間保持し、さらに、10℃/分の速度で昇温した場合に観察される融解熱 (cal/g)

W_f : ポリアミド樹脂組成物中の繊維状ゾノタイトの重量分率 (-)

参考例 1

石灰質原料として生石灰(カルシード(株)製品、CaO純度:98%)430g、珪酸質原料として農業用珪石粉(ジャパンゼネラル(株)製品、ブレン比表面積:7,000cm²/g、SiO₂純度:97%)470g、および水道水18リットルを内容積30リットルのSUS316製攪拌機付オートクレーブに投入した。

5 そして、攪拌機の回転数80rpmで攪拌しながら、保持温度220℃まで2℃/分の割合で昇温し、保持温度220℃で5時間保持して水熱合成反応を行った。その後、攪拌しながら10時間以上かけて放冷して繊維状ゾノトライトスラリーを得た。なお、このスラリーのX線回折を測定したところ、ゾノトライトのみが同定された。

10 続いて、この繊維状ゾノトライトスラリー920g(固形分基準)に水道水約18リットルおよび非イオン系の界面活性剤(ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、日本油脂(株)製品、商品名:ナイミン204)46g(繊維状ゾノトライト固形分に対して5重量%)を加え、ホモジナイザーで分散しながら表面処理した。このスラリーをヌッチェにて脱水してケーキ状にした後、造粒機によりφ3mmの径に成形し、約100℃で乾燥することにより、表面処理した顆粒状の繊維状ゾノトライトを得た。この顆粒状の繊維状ゾノトライトについて、窒素吸着によるBET比表面積の測定ならびに走査型電子顕微鏡写真による平均繊維長および平均繊維径の測定を行ったところ、それぞれ、39m²/g、3μmおよび0.2μm(したがって、アスペクト比:15)であった。

20 実施例1

シリンダー径:φ30mmの同方向回転型二軸スクリュウ押出機(池貝鉄工(株)製、型式:PCM30)を使用して、250℃(ただし、ノズル部の温度とし、以下において同じ)において、ナイロン6(宇部興産(株)製、商品名:UBEナイロン1013B)97重量%と、参考例1で得られた繊維状ゾノトライト3重量%とを熔融混練し、ナイロン6樹脂組成物のペレットを作製した。ただし、この際、スクリュウフィーダーを用いて前記押出機の第1ベント口より前記繊維状ゾノトライトを供給し、そして、前記押出機の第2ベント口から脱気操作を行った。

そこで、このようにして得られたナイロン6樹脂組成物のペレットを120℃

の加熱オーブンで6時間、さらに80℃の真空乾燥機で一夜真空乾燥した。そして、このペレットを用いて冷却速度を100℃/分とした場合の結晶化温度および結晶化度を求めた。結果を第1表に示す。

実施例2～4

- 5 実施例2～4において、97重量%のナイロン6と3重量%の繊維状ゾノトライトに変えて、ナイロン6と繊維状ゾノトライトを、それぞれ、第1表に示すような配合割合で使用したこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。得られたペレットの結晶化温度および結晶化度について、得られた結果を、それぞれ、第1表に示す。

10 実施例5～7

実施例5～7において、冷却速度を100℃/分に変えて、それぞれ、第1表に示すような値にしたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。得られたペレットの結晶化温度および結晶化度について、得られた結果を、それぞれ、第1表に示す。

- 15 実施例8 ナイロン6の使用量を97重量%に変えて93重量%にしたこと、および、繊維状ゾノトライトの使用量を3重量%に変えて7重量%にしたこと以外は、実施例5と全く同様の操作を行った。得られたペレットの結晶化温度および結晶化度について、得られた結果を第1表に示す。

実施例9

- 20 ナイロン6の使用量を97重量%に変えて93重量%にしたこと、および、繊維状ゾノトライトの使用量を3重量%に変えて7重量%にしたこと以外は、実施例6と全く同様の操作を行った。得られたペレットの結晶化温度および結晶化度について、得られた結果を第1表に示す。

実施例10

- 25 ナイロン6の使用量を97重量%に変えて93重量%にしたこと、および、繊維状ゾノトライトの使用量を3重量%に変えて7重量%にしたこと以外は、実施例7と全く同様の操作を行った。得られたペレットの結晶化温度および結晶化度について、得られた結果を第1表に示す。

比較例1～4

比較例 1～4 において、97 重量%のナイロン 6 と 3 重量%の繊維状ゾノトライトに変えて、ナイロン 6 と繊維状ゾノトライトを、それぞれ、第 1 表に示すような配合割合で使用したこと以外は、実施例 1 と全く同様の操作を行った。得られたペレットの結晶化温度および結晶化度について、得られた結果を、それぞれ、

5 第 1 表に示す。

比較例 1 においては、結晶化温度が 155℃で、結晶化度が 0.32 であり、いずれも、実施例の場合（結晶化温度：165～198℃、結晶化度：0.41～0.49）に比べてかなり低かった。また、比較例 2～4 においては、結晶化度が 0.30 であり、実施例の場合（0.41～0.49）に比べて著しく低かった。

10 た。

第 1 表

実施例又は比較例番号	ナイロン 6 の配合量 (重量%)	繊維状ゾノトライトの配合量 (重量%)	冷却速度*1 (℃/分)	結晶化温度 (℃)	結晶化度 (-)
実施例 1	97	3	100	168	0.43
実施例 2	98	2	100	167	0.42
実施例 3	99	1	100	165	0.41
実施例 4	93	7	100	168	0.43
実施例 5	97	3	5	198	0.49
実施例 6	97	3	20	188	0.45
実施例 7	97	3	50	178	0.44
実施例 8	93	7	5	198	0.48
実施例 9	93	7	20	189	0.46
実施例 10	93	7	50	179	0.43
比較例 1	100	0	100	155	0.32
比較例 2	90	10	100	169	0.30
比較例 3	80	20	100	170	0.30
比較例 4	70	30	100	170	0.30

(注) * 1 : ナイロン 6 樹脂組成物の結晶化温度および結晶化度の測定において、試料を 10℃/分の速度で室温から 255℃まで昇温して 5 分間保持し、完全に熔融した後、冷却する際の冷却速度を表わす。

15

以上述べた実施例および比較例からも明らかなように、本発明によって提供されるポリアミド樹脂組成物は、結晶化温度が高く（これは、結晶化が早く起こる

こと、すなわち、結晶化速度が早いことを示している)、かつ結晶化物の結晶性が高い。

産業上の利用可能性

- 5 本発明のポリアミド樹脂組成物を用いて成形されるポリアミド樹脂成形品は、結晶化が早いので成形性に優れると同時に、ポリアミド樹脂の結晶性も高いために、良好な物性を与えるものである。

したがって、自動車材料、電気・電子部品、精密機械部品、包装材料などとして幅広く使用することができる。

請求の範囲

1. ポリアミド樹脂と繊維状ゾノトライトとからなり、かつ繊維状ゾノトライトが1重量%以上10重量%未満の範囲に含まれているポリアミド樹脂組成物であって、前記繊維状ゾノトライトが、

(1) $21 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積（ただし、窒素吸着によるBET法での測定値）を有するとともに、

(2) $0.1 \mu\text{m} \leq D < 0.5 \mu\text{m}$ 、

(3) $1 \mu\text{m} \leq L < 5 \mu\text{m}$ および

10 (4) $10 \leq L/D < 20$

ただし、DおよびLは、それぞれ、繊維状ゾノトライトの平均繊維径および平均繊維長を示す、

を同時に満足するものであることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

15 2. ポリアミド樹脂組成物を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で室温から該樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂の平衡融点より 30°C 高い温度まで昇温し、この温度で5分間保持して該樹脂組成物を完全に熔融させた後、一定の冷却速度で 30°C まで冷却して5分間保持し、さらに、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した場合に観察される融解熱と、前記ポリアミド樹脂の結晶融解熱とから、下記式(I)：

20 結晶化度 =
$$\frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times (1 - W_f)} \quad (\text{I})$$

ここで ΔH_m ：ポリアミド樹脂組成物を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で室温からポリアミド樹脂の平衡融点より 30°C 高い温度まで昇温し、この温度で5分間保持して該樹脂組成物を完全に熔融させた後、一定の速度で 30°C まで冷却して5分間保持し、さらに、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した場合に観察される融解熱 (cal/g)

ΔH_0 ：ポリアミド樹脂の結晶融解熱 (cal/g)

W_f ：ポリアミド樹脂組成物中の繊維状ゾノトライトの重量分率 (-)

によって求められるポリアミド樹脂の結晶化度が 0.40 以上である請求の範囲

第1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

3. 請求の範囲第1項記載のポリアミド樹脂組成物を、該樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂の平衡融点より10℃高い温度以上、該融点より60℃高い温度以下で該樹脂組成物を完全に熔融混練させた後、5℃/分～100℃/分の範囲内で決められた一定の冷却速度で室温まで冷却することを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法。

4. 該樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂の平衡融点より10℃高い温度以上、該融点より40℃高い温度以下の温度で熔融混練する請求の範囲第3項記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

5. 冷却速度が5℃/分～50℃/分である請求の範囲第3項記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

15

6. 得られたポリアミド樹脂組成物を、10℃/分の速度で昇温した場合に観察される融解熱と、使用したポリアミド樹脂の結晶融解熱とから、下記式(I)：

$$\text{結晶化度} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times (1 - W_f)} \quad (\text{I})$$

20 ここで ΔH_m ：ポリアミド樹脂組成物を10℃/分の速度で室温からポリアミド樹脂の平衡融点より30℃高い温度まで昇温し、この温度で5分間保持して該樹脂組成物を完全に熔融させた後、一定の速度で30℃まで冷却して5分間保持し、さらに、10℃/分の速度で昇温した場合に観察される融解熱 (cal/g)

25 ΔH_0 ：ポリアミド樹脂の結晶融解熱 (cal/g)

W_f ：ポリアミド樹脂組成物中の繊維状ゾノタイトの重量分率 (-)

によって求められるポリアミド樹脂の結晶化度が0.40以上であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03797

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁶ C08L77/00, C08K7/10</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁶ C08L77/00, C08K3/00, C08K7/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X, Y</td> <td>JP, 7-216133, A (Ube Industries, Ltd.), 15 August, 1995 (15. 08. 95), Claims ; page 4, column 5, lines 4 to 7 ; column 6, lines 17 to 20, 33 to 39 (Family: none)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 2-500917, A (Allied Corp.), 29 March, 1990 (29. 03. 90), Page 2, lower left column, lines 5, 6 ; page 3, upper left column, lines 1, 2 & WO, 88/02763, A1</td> <td>2-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>"Polyamide Resin Handbook (in Japanese)", edited by Osamu Fukumoto, 30 January, 1988 (30. 01. 88) Nikkan Kogyo Shinbunsha p.79, p.102</td> <td>2-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X, Y	JP, 7-216133, A (Ube Industries, Ltd.), 15 August, 1995 (15. 08. 95), Claims ; page 4, column 5, lines 4 to 7 ; column 6, lines 17 to 20, 33 to 39 (Family: none)	1-6	Y	JP, 2-500917, A (Allied Corp.), 29 March, 1990 (29. 03. 90), Page 2, lower left column, lines 5, 6 ; page 3, upper left column, lines 1, 2 & WO, 88/02763, A1	2-6	Y	"Polyamide Resin Handbook (in Japanese)", edited by Osamu Fukumoto, 30 January, 1988 (30. 01. 88) Nikkan Kogyo Shinbunsha p.79, p.102	2-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X, Y	JP, 7-216133, A (Ube Industries, Ltd.), 15 August, 1995 (15. 08. 95), Claims ; page 4, column 5, lines 4 to 7 ; column 6, lines 17 to 20, 33 to 39 (Family: none)	1-6												
Y	JP, 2-500917, A (Allied Corp.), 29 March, 1990 (29. 03. 90), Page 2, lower left column, lines 5, 6 ; page 3, upper left column, lines 1, 2 & WO, 88/02763, A1	2-6												
Y	"Polyamide Resin Handbook (in Japanese)", edited by Osamu Fukumoto, 30 January, 1988 (30. 01. 88) Nikkan Kogyo Shinbunsha p.79, p.102	2-6												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>										
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 4 November, 1998 (04. 11. 98)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 17 November, 1998 (17. 11. 98)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl^o C08L 77/00
C08K 7/10

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))

Int Cl^o C08L 77/00
C08K 3/00
C08K 7/00

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

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 請求の範囲の番号
X, Y	J P, 7-216133, A (宇部興産株式会社) 15. 8月. 1995 (15. 08. 95) 特許請求の範囲, 第4頁第5欄第4~7行, 第6欄第17~20行, 第6欄第33~39行 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P, 2-500917, A (アライド・コーポレーション) 29. 3月. 1990 (29. 03. 90) 第2頁左下欄第5~6行, 第3頁左上欄第1~2行, &WO, 88/02763, A1	2-6
Y	福本修編「ポリアミド樹脂ハンドブック」30. 1月. 1988 (30. 01. 88) 日刊工業新聞社 p. 79, p. 102	2-6

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
04. 11. 98

国際調査報告の発送日
17.11.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/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)
小林 均 印
電話番号 03-3581-1101 内線 3458