

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6453147号  
(P6453147)

(45) 発行日 平成31年1月16日(2019.1.16)

(24) 登録日 平成30年12月21日(2018.12.21)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 77/06	(2006.01)	CO8L 77/06
CO8L 71/10	(2006.01)	CO8L 71/10
CO8K 3/40	(2006.01)	CO8K 3/40
CO8K 9/04	(2006.01)	CO8K 9/04

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-76778 (P2015-76778)	(73) 特許権者	594137579 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成27年4月3日(2015.4.3)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(65) 公開番号	特開2016-196563 (P2016-196563A)	(72) 発明者	岡元 章人 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内
(43) 公開日	平成28年11月24日(2016.11.24)	審査官	今井 督
審査請求日	平成29年11月27日(2017.11.27)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物および成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミド樹脂と、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂と、ガラス繊維と、ガラス繊維の集束剤および表面処理剤の少なくとも1種とを含み、レーザーダイレクトストラクチャリング添加剤を含まず、前記集束剤および表面処理剤の少なくとも1種を280で1時間加熱して得られるガス成分中、イソホロンジイソシアネートの割合が20質量%を超え、前記ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成され、前記ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、炭素数9~18の脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂組成物であって、  
無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸の量が、マレイン酸量換算で0.01~1.0質量%であり、  
前記無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量がポリアミド樹脂組成物の5~30質量%であり、  
前記ポリアミド樹脂組成物に含まれる樹脂成分の50質量%以上が前記ポリアミド樹脂であり、  
ガラス繊維の含有量がポリアミド樹脂組成物の30質量%以上であるポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】

前記集束剤および表面処理剤の少なくとも1種がウレタン・酸共重合系集束剤である、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 3】

ジアミン由来の構成単位の 50 モル%以上が芳香族ジアミンおよび脂環式ジアミンの少なくとも 1 種に由来する、請求項 1 または 2 に記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 4】

ジアミン由来の構成単位の 50 モル%以上が芳香族ジアミンの少なくとも 1 種に由来する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記芳香族ジアミンがキシリレンジアミンである、請求項 4 に記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 6】

前記キシリレンジアミンが少なくともパラキシリレンジアミンを含む、請求項 5 に記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 7】

前記ジカルボン酸に由来する構成単位の 70 モル%以上がセバシン酸に由来する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 8】

ISO 178 に準拠した、23 の温度での曲げ強度が 250 MPa 以上となる、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリアミド樹脂組成物および、ポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、ポリアミド樹脂にガラス繊維を配合して、ポリアミド樹脂成形品の機械的強度を向上させることが検討されている（特許文献 1、特許文献 2）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2013 - 100412 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 189467 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

ここで、本願発明者が検討したところ、ポリアミド樹脂にも種々の種類があり、また、ガラス繊維にも種々の種類があることから、ポリアミド樹脂の種類によっては、ガラス繊維を配合しても、機械的強度があまり向上しない場合もあることが分かった。

本発明は、上記課題を解決することを目的としたものであって、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成され、ジカルボン酸由来の構成単位の 50 モル%以上が、炭素数 9 ~ 18 の脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物であって、機械的強度の高いポリアミド樹脂組成物、および、ポリアミド樹脂組成物を成形してなる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】

かかる状況のもと、本願発明者が鋭意検討を行った結果、ジアミン由来の構成単位から構成され、ジカルボン酸由来の構成単位の 50 モル%以上が、炭素数 9 ~ 18 の脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂を含む樹脂組成物において、所定の集束剤および表

10

20

30

40

50

面処理剤の少なくとも1種を有するガラス繊維を配合し、かつ、所定量の無水マレイン酸で変性された変性ポリフェニレンエーテル系樹脂を配合することにより、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<1>により、好ましくは<2>~<12>により、上記課題は解決された。

<1> ポリアミド樹脂と、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂と、ガラス繊維と、ガラス繊維の集束剤および表面処理剤の少なくとも1種を含み、前記集束剤および表面処理剤の少なくとも1種を280℃で1時間加熱して得られるガス成分中、イソホロンジイソシアネートの割合が20質量%を超え、前記ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成され、前記ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、炭素数9~18の脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂組成物であって、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸の量が、マレイン酸量換算で0.01~1.0質量%である、ポリアミド樹脂組成物。

10

<2> 前記集束剤および表面処理剤の少なくとも1種がウレタン・酸共重合系集束剤である、<1>に記載のポリアミド樹脂組成物。

<3> 前記無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量が、ポリアミド樹脂組成物の5~30質量%である、<1>または<2>に記載のポリアミド樹脂組成物。

<4> 前記ポリアミド樹脂組成物に含まれる樹脂成分の50質量%以上が前記ポリアミド樹脂である、<1>~<3>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<5> ガラス繊維の含有量がポリアミド樹脂組成物の30質量%以上である、<1>~<4>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

20

<6> ジアミン由来の構成単位の50モル%以上が芳香族ジアミンおよび脂環式ジアミンの少なくとも1種に由来する、<1>~<5>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<7> ジアミン由来の構成単位の50モル%以上が芳香族ジアミンの少なくとも1種に由来する、<1>~<6>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<8> 前記芳香族ジアミンがキシリレンジアミンである、<7>に記載のポリアミド樹脂組成物。

<9> 前記キシリレンジアミンが少なくともパラキシリレンジアミンを含む、<8>に記載のポリアミド樹脂組成物。

30

<10> 前記ジカルボン酸に由来する構成単位の70モル%以上がセバシン酸に由来する、<1>~<9>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<11> ISO178に準拠した、23℃の温度での曲げ強度が250MPa以上となる、<1>~<10>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<12> <1>~<11>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品。

#### 【発明の効果】

#### 【0006】

本発明により、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成され、ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、炭素数9~18の脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物であって、機械的強度の高いポリアミド樹脂組成物、および、ポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品を提供可能になった。

40

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0007】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「~」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

#### 【0008】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂と、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂と、ガラス繊維と、ガラス繊維の集束剤および表面処理剤の少なくと

50

も1種を含み、前記集束剤および表面処理剤の少なくとも1種を280で1時間加熱して得られるガス成分中、イソホロンジイソシアネートの割合が20質量%を超え、前記ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成され、前記ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、炭素数9～18の脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂組成物であって、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸の量が、マレイン酸量換算で0.01～1.0質量%であることを特徴とする。このような構成とすることにより、高い機械的強度を達成可能になる。

#### 【0009】

<ポリアミド樹脂>

本発明で必須成分として用いられるポリアミド樹脂（以下、「特定ポリアミド樹脂」ということがある）は、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成され、前記ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、炭素数9～18の脂肪族ジカルボン酸に由来する。

ここで、ジカルボン酸由来の構成単位と、ジアミン由来の構成単位から構成されるとは、特定ポリアミド樹脂を構成するアミド結合がジカルボン酸とジアミンの結合によって形成されていることをいう。従って、特定ポリアミド樹脂には、ジカルボン酸由来の構成単位と、ジアミン由来の構成単位以外の構成単位や、末端基等の他の部位を含みうる。さらに、微量の不純物等が含まれる場合もあるであろう。本発明で用いるポリアミド樹脂は、その95質量%以上が、ジカルボン酸由来の構成単位またはジアミン由来の構成単位であることが好ましい。

#### 【0010】

特定ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、炭素数9～18の脂肪族ジカルボン酸（好ましくはセバシン酸）に由来し、好ましくは51モル%以上であり、より好ましくは60モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上であり、一層好ましくは80モル%以上であり、より一層好ましくは90モル%以上である。

炭素数9～18の脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数9～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸であっても、炭素数9～18の環状構造を含む脂肪族ジカルボン酸であってもよく、炭素数9～18の、直鎖脂肪族ジカルボン酸であることが好ましく、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、エイコジオン酸がさらに好ましく、セバシン酸が特に好ましい。

炭素数9～18の脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、炭素数8以下の脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸が好ましい。具体的には、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、スベリン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸が例示される。

#### 【0011】

特定ポリアミド樹脂において、ジアミンについては、特に定めるものではなく、芳香族ジアミンでも、脂肪族ジアミンでもよく、芳香族ジアミンおよび脂環式ジアミンの少なくとも1種が好ましく、芳香族ジアミンがより好ましい。特定ポリアミド樹脂において、ジアミン由来の構成単位の50モル%以上が芳香族ジアミンおよび脂環式ジアミンの少なくとも1種（より好ましくは芳香族ジアミンの少なくとも1種）であることが好ましく、さらに好ましくは60モル%以上であり、一層好ましくは70モル%以上であり、より一層好ましくは80モル%以上である。

芳香族ジアミンは、キシリレンジアミンが好ましい。キシリレンジアミンは、メタキシリレンジアミンであっても、パラキシリレンジアミンであっても、両者の混合物であってもよいが、少なくとも、パラキシリレンジアミンを含むことが好ましい。

特定ポリアミド樹脂では、ジアミン構成単位の50モル%以上がキシリレンジアミンに由来することが好ましく、より好ましくは70モル%以上であり、さらに好ましくは90モル%以上である。

10

20

30

40

50

さらには、特定ポリアミド樹脂では、ジアミン構成単位の50モル%以上がパラキシリレンジアミンに由来することが好ましく、より好ましくは70モル%以上であり、さらに好ましくは90モル%以上である。残りのジアミン成分に由来する構成単位は、0~40モル%がメタキシリレンジアミンに由来することが好ましく、0~30モル%がメタキシリレンジアミンに由来することがさらに好ましい。

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状脂肪族ジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、4-メチル-1,8-オクタンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-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挙げられる。

#### 【0012】

特定ポリアミド樹脂としては、具体的には、特開2014-145004号公報に記載のポリアミド樹脂であって、特定ポリアミド樹脂に相当するものが例示され、メタ/パラ混合キシリレンセバサミド(ポリアミドMP10)、パラキシリレンセバサミド(ポリアミドPXD10)、ポリメタキシリレンドデカミド、ポリアミド9T、ポリアミド9MT等が好ましい。本発明においては、これらポリアミドホモポリマーもしくはコポリマーを、各々単独または混合物の形で用いることができる。

#### 【0013】

特定ポリアミド樹脂のガラス転移点は、40~180であることが好ましく、60~130であることがより好ましい。

特定ポリアミド樹脂の数平均分子量は、5000~45000であることが好ましく、10000~25000であることがより好ましい。

特定ポリアミド樹脂の融点は、200以上であることが好ましく、200~350であることがより好ましい。

#### 【0014】

特定ポリアミド樹脂の末端カルボキシ基濃度は50~200 $\mu$ 当量/gが好ましく、60~150 $\mu$ 当量/gがより好ましい。

#### 【0015】

本発明のポリアミド樹脂組成物における、特定ポリアミド樹脂の含有量は、本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれる樹脂成分の50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。このような構成とすることにより、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的強度がより向上する傾向にある。

#### 【0016】

<他のポリアミド樹脂>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、特定ポリアミド樹脂以外の他のポリアミド樹脂を含んでいても良い。

他のポリアミド樹脂の例としては、ラクタムの重縮合物、ジアミンと炭素数8以下の脂肪族ジカルボン酸との重縮合物、ジアミンと、芳香族ジカルボン酸との重縮合物、 $\alpha$ -アミノカルボン酸の重縮合物等の各種ポリアミド樹脂、または、これらの共重合ポリアミド樹脂が例示される。

#### 【0017】

ポリアミド樹脂の重縮合の原料であるラクタムとしては、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -ラウロラクタム等が挙げられる。

ジアミンとしては、特定のポリアミド樹脂で述べたジアミンが例示される。

炭素数8以下の脂肪族ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸等が例示される。

本発明のポリアミド樹脂組成物に、他のポリアミド樹脂を配合する場合、その含有量は

10

20

30

40

50

、本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂全量の10～50質量%が好ましく、10～20質量%が好ましい。

一方、本発明のポリアミド樹脂組成物は、他のポリアミド樹脂を実質的に配合しない構成としてもよく、例えば、ポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂全量の5質量%以下とすることもできる。

#### 【0018】

<無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂>

無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂は、ポリフェニレンエーテル系樹脂が無水マレイン酸変性されたものである。また、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸の量が、マレイン酸量換算で0.01～1.0質量%であり、0.3～0.7質量%であることが好ましい。このような範囲とすることにより、高い機械的強度を達成できる。

10

ここで、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸の量とは、ポリフェニレンエーテル系樹脂を変性するために用いた無水マレイン酸がポリフェニレンエーテル系樹脂と反応した量をマレイン酸量で換算した場合の質量を言う。

無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸の量の測定方法は、後述する実施例に記載の方法に従う。但し、実施例に記載の機器が廃版等によって入手困難な場合、他の同様の性能を有する機器によって測定できる。

#### 【0019】

ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられ、特に、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが好ましい。

20

好ましいポリフェニレンエーテル系樹脂は、クロロホルム中、温度30℃で測定した固有粘度が通常0.2～0.6dl/g、好ましくは0.3～0.5dl/gである。固有粘度が0.2dl/g未満の場合は耐衝撃性が不十分な場合があり、0.6dl/gを超えると成形性や外観が低下する傾向にある。なお、上記範囲内の固有粘度の調整は、異なる固有粘度のポリフェニレンエーテル系樹脂2種以上を併用することにより行ってもよい。

30

#### 【0020】

無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量は、ポリアミド樹脂組成物の、5～30質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましく、12～17質量%がさらに好ましい。

#### 【0021】

<他の無水マレイン酸変性樹脂>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、上記無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂以外の無水マレイン酸変性樹脂を含んでも良い。このような無水マレイン酸変性樹脂としては、無水マレイン酸変性スチレン系重合体が例示される。本発明のポリアミド樹脂組成物は、無水マレイン酸変性スチレン系重合体を含むことにより、シャルピー衝撃強度がより向上する傾向にある。

40

スチレン系樹脂は、例えば、一般用ポリスチレン(GPPS)、ゴム強化ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS樹脂)等のスチレン系樹脂の他、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEPS)等のスチレン系エラストマーが挙げられ、好ましくはスチレン系エラストマーである。

#### 【0022】

また、他の無水マレイン酸変性樹脂(特に、無水マレイン酸変性スチレン系重合体)に

50

おけるマレイン酸変性率は、0.1～5質量%が好ましく、0.5～3.0質量%がより好ましく、0.8～2.0質量%がさらに好ましい。この範囲であると、機械的強度と耐衝撃性により優れるポリアミド樹脂組成物が得られる。

他の無水マレイン酸変性樹脂の含有量は、配合する場合、ポリアミド樹脂組成物の、1～10質量%が好ましく、3～8質量%がより好ましい。

無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂と他の無水マレイン酸変性樹脂を併用する場合は、両者の合計100質量%中、無水マレイン酸変性スチレン系重合体の含有量が1～80質量%であることが好ましく、3～60質量%であることがより好ましく、10～35質量%がさらに好ましい。さらに、前記他の無水マレイン酸変性樹脂の90質量%以上が無水マレイン酸変性スチレン系重合体であることが好ましい。

10

#### 【0023】

<他の樹脂成分>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂および無水マレイン酸変性樹脂以外の他の樹脂成分を含んでいても良い。

他の樹脂としては、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等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂等の熱可塑性樹脂を用いることができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂以外の樹脂成分を実質的に配合しない構成としてもよく、例えば、ポリアミド樹脂組成物に含まれる樹脂成分全量の5質量%以下とすることもできる。

20

本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれる全樹脂成分の合計量は、30～70質量%であることが好ましく、35～65質量%であることがより好ましい。

#### 【0024】

<ガラス繊維>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ガラス繊維を含む。ガラス繊維としては、ガラス繊維、板状ガラス、ガラスビーズ、ガラスフレークが挙げられ、中でもガラス繊維が好ましい。

#### 【0025】

ガラス繊維は、Aガラス、Cガラス、Eガラス、Sガラスなどのガラス組成からなり、特に、Eガラス(無アルカリガラス)がポリカーボネート樹脂に悪影響を及ぼさないのが好ましい。

30

ガラス繊維とは、長さ方向に直角に切断した断面形状が真円状、多角形状で繊維状外嵌を呈するものをいう。

#### 【0026】

本発明のポリアミド樹脂組成物に用いるガラス繊維は、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「ガラスロービング」、長さ1～10mmに切りそろえた「チョップドストランド」、長さ10～500μm程度に粉碎した「ミルドファイバー」などのいずれであってもよい。かかるガラス繊維としては、旭ファイバーグラス社より、「グラスロンチョップドストランド」や「グラスロンミルドファイバー」の商品名で市販されており、容易に入手可能である。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。

40

#### 【0027】

また、本発明ではガラス繊維として、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をD2、短径をD1とするときの長径/短径比(D2/D1)で示される扁平率が、例えば、1.5～10であり、中でも2.5～10、更には2.5～8、特に2.5～5であることが好ましい。かかる扁平ガラスについては、特開2011-195820号公報の段落番号0065～0072の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

#### 【0028】

50

ガラスビーズとは、外径10～100 $\mu\text{m}$ の球状のものであり、例えば、ポッターズ・パロティーニ社より、商品名「EGB731」として市販されており、容易に入手可能である。また、ガラスフレークとは、厚さ1～20 $\mu\text{m}$ 、一辺の長さが0.05～1mmの鱗片状のものであり、例えば、日本板硝子社より、「フレカ」の商品名で市販されており、容易に入手可能である。

#### 【0029】

本発明のポリアミド樹脂組成物におけるガラス繊維の含有量は、ポリアミド樹脂組成物の30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。上限値については、特に定めるものではないが、65質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、55質量%以下がさら

10

#### 【0030】

<集束剤および表面処理剤の少なくとも1種>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、集束剤または表面処理剤であって、280で1時間加熱して得られるガス成分中、イソホロンジイソシアネートの割合が20質量%を超えるガラス繊維の集束剤および表面処理剤の少なくとも1種を含む。このようなガラス繊維の集束剤および表面処理剤の少なくとも1種を用い、かつ、特定のポリアミド樹脂を用いることで、機械的強度を向上させることができる。上記イソホロンジイソシアネートの割合は、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下とす

20

ることでもできる。上記ガス成分中のイソホロンジイソシアネートの割合の測定方法は、後述する実施例に記載の方法に従う。但し、実施例に記載の機器が廃版等によって入手困難な場合、他の同様の性能を有する機器によって測定できる。

ガラス繊維の集束剤および表面処理剤は、通常、ガラス繊維の表面に存在し、ポリアミド樹脂とガラス繊維の密着性や相溶性を高める。本発明では、上記ガス成分を発生する集束剤および表面処理剤と、特定ポリアミド樹脂は、相溶性が高くなるため、機械的強度が向上すると推測される。

ここで、280で1時間加熱して得られるガス成分中、イソホロンジイソシアネートの割合は、後述する実施例に記載する方法によって測定される値とする。但し、TD-GC/MS分析を行う装置については、他の同種の分析装置を用いて測定した値でもよい。

30

#### 【0031】

本発明における、集束剤としては、不飽和カルボン酸及び/または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和単量体との共重合体、および、ウレタン樹脂を含有する、ウレタン・酸共重合系集束剤が例示される。

不飽和カルボン酸及び/または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和単量体との共重合体としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、及び無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸の無水物から選ばれた少なくとも1種と、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メチルスチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ビニルエーテル類等の不飽和単量体から選ばれた少なくとも1種との共重合体であり、特に無水マレイン酸やアクリル酸を含む共重合体であることが好ましい。また、共重合体の重量平均分子量は、5000以上であると好ましい。

40

不飽和カルボン酸及び/または不飽和カルボン酸の無水物と、不飽和単量体との混合比は、特に制限されないが、不飽和ジカルボン酸及び/又はカルボン酸無水物の共重合割合は、20～60質量%であることが好ましい。不飽和ジカルボン酸及び/又はカルボン酸無水物の共重合割合が20質量%以上であると、ポリアミド樹脂との化学的な結合がより十分なものとなり、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的強度が向上する傾向にある。

50

一方、不飽和ジカルボン酸及び/又はカルボン酸無水物の共重合割合を60質量%以下とすると、共重合が進行しやすくなり、上記共重合物の重量平均分子量を大きくできる。そのことで、ポリアミド樹脂との絡み合いが多くなり、物理的な結合が向上する傾向にある。より好ましい不飽和ジカルボン酸及び/又はカルボン酸無水物の共重合割合は、25～55質量%である。

#### 【0032】

アクリル酸メチルの共重合割合は、20～75質量%であることが好ましい。アクリル酸メチルの共重合割合を20質量%以上とすると、共重合が進行しやすく、上記共重合物の重量平均分子量が大きくなる。そのことで、ポリアミド樹脂との絡み合いが多くなり、物理的な結合が向上する傾向にある。一方、アクリル酸メチルの共重合割合を75質量%以下とすると、ポリアミド樹脂との化学的な結合がより向上する傾向にあり、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的強度が向上する傾向にある。好ましいアクリル酸メチルの共重合割合は、30～65質量%である。

10

#### 【0033】

メタクリル酸メチルの共重合割合は、5～20質量%であることが好ましい。メタクリル酸メチルの共重合割合を5質量%以上とすると、共重合が進行しやすく、上記共重合物の重量平均分子量が大きくなる傾向にあり、ポリアミド樹脂との絡み合いが多くなり、物理的な結合が向上する傾向にある。一方、メタクリル酸メチルの共重合割合を20質量%以下とすると、ポリアミド樹脂との化学的な結合がより向上する傾向にあり、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的強度が向上する傾向にある。好ましいメタクリル酸メチルの共重合割合は、7～17質量%である。

20

#### 【0034】

不飽和カルボン酸及び/または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和単量体との共重合物の重量平均分子量は、10000～60000であることが好ましい。上記共重合物の重量平均分子量を10000以上とすると、ポリアミド樹脂との絡み合いが向上し、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的強度が向上する傾向にある。一方、上記共重合物の重量平均分子量を60000以下とすることにより、ガラス繊維のポリアミド樹脂中での分散性がより向上する傾向にある。好ましい上記共重合物の重量平均分子量は、20000～50000である。なお、上記共重合物の重量平均分子量は、ガスパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量である。

30

ウレタン樹脂としては、ポリエーテル系ポリオールと脂肪族系イソシアネートの反応により得られるポリウレタン樹脂が例示される。

ポリオール成分としては、ポリエステルポリオール(例えば、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチレンアジペートジオール、ポリネオペンチレンテレフタレートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなど);ポリエーテルポリオール(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド付加物など)などが挙げられる。ポリオールの数平均分子量は通常500～6,000であり、好ましくは800～3,000である。

40

脂肪族系イソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,3-シクロペンチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,3-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等や、これらのトリマー化合物等が挙げられる。

本発明における、不飽和カルボン酸及び/または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和単量体との共重合物とウレタン樹脂の比率(質量比)は、2:5～1:1が好ましい。不飽

50

和カルボン酸及び/または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和単量体との共重合体とウレタン樹脂は、さらに反応していてもよい。

【0035】

表面処理剤としては、  
 - アミノプロピルトリメトキシシラン、  
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、  
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、  
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤、  
 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、  
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、  
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤、  
 - メタクリロキプロピルメチルジメトキシシラン、  
 - メタクリロキプロピルトリメトキシシラン、  
 - メタクリロキプロピルメチルジエトキシシラン、  
 - メタクリロキプロピルトリエトキシシラン等のメタクロキシシラン系カップリング剤、  
 ビニルトリメトキシシラン、  
 ビニルトリエトキシシラン、  
 ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン等のビニルシラン系カップリング剤が挙げられる。

10

【0036】

これらの集束剤および表面処理剤は、単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。

集束剤および表面処理剤の合計量は、ガラス繊維の0.01~4.0質量%が好ましく、0.1~2.0質量%がより好ましい。

【0037】

<離型剤>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、離型剤を含んでいてもよい。離型剤としては、例えば、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル、数平均分子量200~15,000の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコーンオイルなどが挙げられる。

20

【0038】

脂肪族カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の脂肪族一価、二価または三価カルボン酸を挙げることができる。ここで脂肪族カルボン酸とは、脂環式のカルボン酸も包含する。これらの中で好ましい脂肪族カルボン酸は炭素数6~36の一価または二価カルボン酸であり、炭素数6~36の脂肪族飽和一価カルボン酸がさらに好ましい。かかる脂肪族カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、カブロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラトリアコンタン酸、モンタン酸、アジピン酸、アゼライン酸などが挙げられる。また、脂肪族カルボン酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩が例示される。

30

【0039】

脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルにおける脂肪族カルボン酸としては、例えば、前記脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。一方、アルコールとしては、例えば、飽和または不飽和の一価または多価アルコールが挙げられる。これらのアルコールは、フッ素原子、アシル基などの置換基を有していてもよい。これらの中では、炭素数30以下の一価または多価の飽和アルコールが好ましく、炭素数30以下の脂肪族又は脂環式飽和一価アルコールまたは脂肪族飽和多価アルコールがさらに好ましい。

40

【0040】

かかるアルコールの具体例としては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2,2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0041】

脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルの具体例としては、蜜ロウ(ミリシルバル

50

ミテートを主成分とする混合物)、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等が挙げられる。

#### 【0042】

数平均分子量200~15,000の脂肪族炭化水素としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャー-トロプシュワックス、炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンオリゴマー等が挙げられる。なお、こ

10

ここで脂肪族炭化水素としては、脂環式炭化水素も含まれる。また、脂肪族炭化水素の数平均分子量は好ましくは5,000以下である。

#### 【0043】

本発明のポリアミド樹脂組成物が離型剤を含む場合、離型剤の含有量は、ポリアミド樹脂の100質量部に対して、0.001~2質量部であることが好ましく、0.01~1質量部であることがより好ましい。離型剤の含有量が前記範囲の下限値未満の場合は、離型性の効果が十分でない場合があり、離型剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、耐加水分解性の低下、射出成形時の金型汚染などが生じる可能性がある。

20

#### 【0044】

##### <他の成分>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の成分を含んでも良い。このような添加剤としては、ガラス繊維以外のフィラー、光安定剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、染顔料、蛍光増白剤、滴下防止剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤などが挙げられる。これらの成分は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0045】

##### <諸性質>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、機械的強度に優れており、ISO178に準拠した、23の温度での曲げ強度が250MPa以上、さらには280MPa以上、特に290MPaとなるポリアミド樹脂組成物を提供可能である。ISO178に準拠した、23の温度での曲げ強度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、400MPa以下とすることができ、さらには350MPa以下とすることもできる。

30

#### 【0046】

##### <ポリアミド樹脂組成物の製造方法>

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法としては、任意の方法が採用される。

例えば、ポリアミド樹脂と各種添加剤をV型ブレンダー等の混合手段を用いて混合し、一括ブレンド品を調製した後、ベント付き押出機で熔融混練してペレット化する方法が挙げられる。ガラス繊維を配合する場合には、二段階混練法として、予め、ガラス繊維以外の成分を、十分混合後、ベント付き押出機で熔融混練りしてペレットを製造した後、そのペレットとガラス繊維を混合後、ベント付き押出機で熔融混練りする方法が挙げられる。

40

#### 【0047】

押出機の混練ゾーンのスクリュウ構成は、混練を促進するエレメントを上流側に、昇圧能力のあるエレメントを下流側に配置されることが好ましい。

混練を促進するエレメントとしては、順送りニーディングディスクエレメント、直交ニーディングディスクエレメント、幅広ニーディングディスクエレメント、および順送りミキシングスクリュウエレメント等が挙げられる。

#### 【0048】

50

溶融混練に際しての加熱温度は、180～360 の範囲から適宜選ぶことができる。温度が高すぎると黄変しやすく、また、強度低下の原因になる場合がある。それ故、剪断発熱等に考慮したスクリュウ構成の選定が望ましい。混練り時や、後行程の成形時の分解を抑制する為、酸化防止剤や熱安定剤の使用が望ましい。

【0049】

<成形品>

本発明の成形品は、本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなる。成形品の製造方法は、特に限定されず、熱可塑性樹脂組成物について一般に採用されている成形法を任意に採用できる。その例を挙げると、射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシスト等の中空成形法、断熱金型を使用した成形法、急速加熱金型を使用した成形法、発泡成形（超臨界流体も含む）、インサート成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法、ブロー成形法などが挙げられる。また、ホットランナー方式を使用した成形法を用いることもできる。

10

本発明の成形品は、各種電子機器部品の筐体、車輛部材その他、各種樹脂成形品に好ましく用いられる。

【実施例】

【0050】

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。

20

【0051】

<合成例1：ポリアミド樹脂（PXD10）の合成>

特開2010-070637号公報の実施例2の記載に従い、パラキシリレンジアミンとセバシン酸からなるポリアミド樹脂（PXD10）を合成した。

【0052】

無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル（無水マレイン酸変性PPE）：三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユピエースPME-80、無水マレイン酸変性率0.38質量%

無水マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体（無水マレイン酸変性SEBS）：クレイトンポリマー・ジャパン社製、クレイトンFG1901GT、無水マレイン酸変性率1.0～1.7質量%

30

【0053】

ガラス繊維

T286H：ウレタン・酸共重合系集束剤付きガラス繊維、日本電気硝子社製

【0054】

離型剤：CS-8CP、日東化成工業社製

【0055】

<ガス分析>

上記集束剤付きガラス繊維約50mgを280 で1時間加熱し、得られたガスを分析した。ガス分析は、島津製作所製、TD-20(TD)、GC-2010 Plus(GC)、GCMS-QP2010 Ultra(MS)を用い、TD-GC/MS(Thermal Desorption(Auto Sampler)-Gas Chromatography/Mass Spectrometry)分析にて行った。得られたガスについて、デカン換算によって、イソホロンジイソシアネートの量を測定した。下記に結果を示す。尚、イソホロンジイソシアネートおよびガス全量の単位は、ガラス繊維1g当たりの質量( $\mu\text{g}/\text{g}$ )である。

40

【表 1】

集束剤付ガラス繊維の種類	T-286H
イソホロンジイソシアネート	130
ガス全量	570
イソホロンジイソシアネート／ガス全量(質量%)	22.8

## 【 0 0 5 6 】

&lt; コンパウンド &gt;

10

後述する下記表に示す組成となるように、樹脂成分と離型剤をそれぞれ秤量し、ドライブレンドした後、二軸押出機（東芝機械製、TEM26SS）のスクリュウ根元から2軸スクリュウ式カセットウェイングフィーダ（クボタ製、CE-W-1-MP）を用いて投入した。また、ガラス繊維については振動式カセットウェイングフィーダ（クボタ製、CE-V-1B-MP）を用いて押出機のサイドから上述の二軸押出機に投入し、樹脂成分及び離型剤と溶融混練し、樹脂組成物ペレットを投入した。押出機の温度設定は、300とした。

## 【 0 0 5 7 】

&lt; 曲げ強度 &gt;

上述の製造方法で得られたペレットを120で5時間乾燥させた後、住友重機械工業株式会社製、SG125-MIIIを用いて、シリンダー温度300、金型温度100、成形サイクル50秒の条件で射出成形し、4mm厚さのISO引張り試験片を成形した。

20

ISO178に準拠して、上記ISO引張り試験片（4mm厚）を用いて、23の温度で曲げ強度（単位：MPa）を測定した。

## 【 0 0 5 8 】

&lt; 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸量の測定 &gt;

無水マレイン酸によって変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸量は、以下の方法に従って測定した。尚、操作は常温常圧の環境下で行った。

無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂6gをトルエン60mlに溶解後、アセトン300mlを加えて樹脂を再沈殿した。遠心分離機（6500rpm、5分）で樹脂を分離回収した後、アセトン300mlを加えて4時間以上攪拌した。静置後、上澄みをデカンテーションし、再び遠心分離機（6500rpm、10分）で樹脂を分離回収した。回収した沈殿物を真空乾燥機（60、5時間）で乾燥し、精製樹脂を得た。

30

活栓付三角フラスコに精製した樹脂2.5gを秤量し、窒素バブリングしたトルエン90mlを加えて攪拌溶解した。溶解後、エタノール10ml及びフェノールフタレイン指示薬を加え、0.1mol/Lナトリウムメチラートにて滴定した。

A：0.01～1.0質量%

B：上記範囲以外

## 【 0 0 5 9 】

40

【表 2】

		実施例1	実施例2	比較例1
樹脂成分	ポリアミド樹脂の種類	PXD10	PXD10	PXD10
	樹脂の量(質量部)	40.2	35.2	54.7
ガラス繊維	ガラス繊維の種類	T286H	T286H	T286H
	ガラス繊維の量(質量部)	45	45	45
無水マレイン酸変性PPE	ユピエースPME-80	14.5	14.5	
無水マレイン酸変性SEBS	クレイトン FG1901GT		5	
離型剤	CS-8CP(質量部)	0.3	0.3	0.3
無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸量(質量%)		A	A	B
曲げ強度	(MPa)	293	284	229

10

## 【0060】

20

上記結果から明らかとなり、無水マレイン酸変性量が所定の量である、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂を用いることにより、機械的強度が向上することが分かった。

また、上記実施例1、2および比較例1において、ガラス繊維の集束剤として、280で1時間加熱して得られるガス成分中、イソホロンジイソシアネートの割合が20質量%以下であるウレタン系集束剤を表面に有するガラス繊維を用い、他は同様に行ったところ、全体的に機械的強度が上記実施例1等よりも劣った。また、上記実施例1、2において、ガラス繊維の集束剤として、280で1時間加熱して得られるガス成分中、イソホロンジイソシアネートの割合が20質量%以下であるウレタン系集束剤を表面に有するガラス繊維を用い、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂中の無水マレイン酸と反応した量を変化させたところ、無水マレイン酸が少ない方が、機械的強度が優れることが分かった。

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-240454(JP,A)  
国際公開第2015/033955(WO,A1)  
特開2011-148922(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 77/00 - 77/12  
C08L 71/00 - 77/14  
C08K 3/00 - 3/40  
C08K 9/00 - 9/12