

(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
2017 年 7 月 6 日(06.07.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/115699 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) C08L 79/00 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) F16L 11/06 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088062
- (22) 国際出願日: 2016 年 12 月 21 日(21.12.2016)
- (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 2015-256858 2015 年 12 月 28 日(28.12.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 田崎 剛(TAZAKI, Go); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 長谷川 敏明(HASEGAWA, Toshiaki); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物

(57) Abstract: A polyamide resin composition which, even when kept in contact with a liquid chemical for a long time under high-temperature conditions, suffers no decrease in mechanical strength and has high durability and which is suitable for forming tubes, connectors, and the like for conveying various liquid chemicals. The polyamide resin composition is obtained by compounding a polyamide, a monocarbodiimide, and a polycarbodiimide.

(57) 要約: 高温条件下で薬液と長時間接触させても機械的強度が低下せず高い耐久性を有し、各種薬液輸送用チューブ、コネクタ等の形成に好適なポリアミド樹脂組成物であり、ポリアミド、モノカルボジイミド、およびポリカルボジイミドを配合してなるポリアミド樹脂組成物である。



WO 2017/115699 A1

明 細 書

発明の名称： ポリアミド樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、強度、耐熱性、耐薬品性等に優れており、従来から自動車用の燃料配管や燃料配管継手（コネクター）等、自動車の機構部品に使用されている。例えば、自動車用エンジン冷却に用いられるロングライフクーラント（以下「LLC」）やエアコン冷却用の冷媒を循環させるためのチューブなど、各種薬液輸送用チューブの最内層にもポリアミド樹脂組成物が用いられる。

エアコン用冷媒に使用するチューブの場合、該チューブの最内層は、冷媒中のエステル系オイル等の潤滑剤が加水分解することによって生じるカルボン酸や、冷媒中のリン酸エステル系添加剤が加水分解することにより生じるリン酸等に曝される。さらに該チューブの最内層がポリアミド樹脂組成物で構成されたものであると、ポリアミド中の末端カルボキシル基や、ポリアミドの加水分解により生じるカルボキシル基に由来する酸にも曝される。したがって、上記薬液輸送用チューブの最内層を構成する材料には高い耐酸加水分解性が求められる。

[0003] ポリアミドの耐加水分解性を向上するため、ポリアミドに対しポリカルボジイミド化合物を添加したポリアミド樹脂組成物が知られている（特許文献1～4を参照）。しかしながら、上記薬液輸送用チューブの最内層に用いるポリアミド樹脂組成物は薬液と長時間接触させても劣化しないことが必要であり、そのためには耐加水分解性をさらに向上させることが望まれる。特に、自動車内で用いられる上記チューブは使用時に高温になるため、高温条件下でLLCやエアコン用冷媒などと長時間接触させても機械的強度が低下しないような高い耐久性が要求される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平6－16933号公報

特許文献2：特開平9－328609号公報

特許文献3：特開平11－343408号公報

特許文献4：特開2011－38607号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 以上の事情を鑑み、本発明は耐薬液性に優れ、各種薬液輸送用チューブ、コネクタ等の形成に好適なポリアミド樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、ポリアミドに所定のカルボジイミドを配合したポリアミド樹脂組成物を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、下記〔1〕～〔18〕に関する。

〔1〕ポリアミド（A）、モノカルボジイミド（B1）、およびポリカルボジイミド（B2）を配合してなるポリアミド樹脂組成物。

〔2〕前記ポリアミド樹脂組成物中の前記モノカルボジイミド（B1）およびポリカルボジイミド（B2）の配合量が、前記ポリアミド（A）100質量部に対し0.5～25質量部である、上記〔1〕のポリアミド樹脂組成物。

〔3〕前記モノカルボジイミド（B1）とポリカルボジイミド（B2）の質量比（B1）／（B2）が、1：0.1～1：10である、上記〔1〕又は〔2〕のポリアミド樹脂組成物。

〔4〕前記モノカルボジイミド（B1）が芳香族モノカルボジイミドである、上記〔1〕～〔3〕のいずれか1項のポリアミド樹脂組成物。

〔5〕前記ポリカルボジイミド（B2）が芳香族ポリカルボジイミドである

、上記〔１〕～〔４〕のいずれか１項のポリアミド樹脂組成物。

〔６〕前記ポリカルボジイミド（Ｂ２）が脂肪族ポリカルボジイミドである、上記〔１〕～〔４〕のいずれか１項のポリアミド樹脂組成物。

〔７〕前記ポリアミド（Ａ）の末端アミノ基含量が５～６０μモル／ｇである、上記〔１〕～〔６〕のいずれか１項のポリアミド樹脂組成物。

〔８〕前記ポリアミド（Ａ）が芳香族ジカルボン酸単位を５０～１００モル％含有するジカルボン酸単位と、炭素数６～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル％含有するジアミン単位とを含む半芳香族ポリアミドである、上記〔１〕～〔７〕のいずれか１項のポリアミド樹脂組成物。

〔９〕前記半芳香族ポリアミドがさらにアミノカルボン酸単位および／またはラクタム単位を含む、上記〔８〕のポリアミド樹脂組成物。

〔１０〕前記芳香族ジカルボン酸単位がテレフタル酸単位および／またはナフタレンジカルボン酸単位であり、前記脂肪族ジアミン単位が１，９－ノナンジアミン単位、２－メチルー１，８－オクタンジアミン単位および１，１０－デカンジアミン単位からなる群から選ばれる少なくとも１種である、上記〔８〕又は〔９〕のポリアミド樹脂組成物。

〔１１〕前記脂肪族ジアミン単位が１，９－ノナンジアミン単位および／または２－メチルー１，８－オクタンジアミン単位である、上記〔１０〕のポリアミド樹脂組成物。

〔１２〕さらに、エラストマー（Ｃ）を配合してなる、上記〔１〕～〔１１〕のいずれか１項のポリアミド樹脂組成物。

〔１３〕前記エラストマー（Ｃ）がα－オレフィン系共重合体、（エチレンおよび／またはプロピレン）／（α，β－不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸エステル）系共重合体、アイオノマー、芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体、並びにこれらをカルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物で変性した重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種である、上記〔１２〕のポリアミド樹脂組成物。

[14] 前記ポリアミド(A)、モノカルボジイミド(B1)、およびポリカルボジイミド(B2)を含む混合物を溶融混練する工程を有する、上記[1]～[13]のいずれか1項のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[15] 上記[1]～[13]のいずれか1項のポリアミド樹脂組成物により構成された層を少なくとも1層有する薬液輸送用チューブ。

[16] 前記薬液輸送用チューブが前記ポリアミド樹脂組成物により構成された単層チューブ、または前記ポリアミド樹脂組成物により構成された層を少なくとも最内層に有する多層チューブである、上記[15]の薬液輸送用チューブ。

[17] 前記薬液がエンジン冷却用冷媒、エアコン用冷媒、および、選択触媒還元システム用還元剤溶液からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[15]又は[16]の薬液輸送用チューブ。

[18] 上記[1]～[13]のいずれか1項のポリアミド樹脂組成物を含むコネクター。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、耐薬液性に優れるポリアミド樹脂組成物を提供することができる。当該ポリアミド樹脂組成物は、特にLLCなどのエンジン冷却用冷媒やエアコン用冷媒、ディーゼルエンジンの排気中の窒素酸化物を浄化するための選択触媒還元(Selective Catalytic Reduction、以下「SCR」ともいう)システム用の還元剤溶液、オイル、燃料など各種薬液の輸送用チューブや、コネクター、インテークパイプ、ブローバイチューブ等に好適に用いられる。

発明を実施するための形態

[0008] [ポリアミド樹脂組成物]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド(A)、モノカルボジイミド(B1)、およびポリカルボジイミド(B2)を配合してなる組成物であることを特徴とする。当該樹脂組成物は2種のカルボジイミド(B1)及び(B2)を併用することにより、高い耐薬液性を発現する。

カルボジイミドは、薬液中の成分由来の酸、またはポリアミド由来の酸を封止または捕捉すること、およびポリアミドの分子鎖の末端同士を結合し、分子量を増大させることによりポリアミドの耐加水分解性を高め、耐薬液性を向上させるものと考えられる。従来、カルボジイミドはポリアミド等の熱可塑性樹脂の耐加水分解性向上剤として知られている。低融点（例えば180℃未満）の熱可塑性樹脂であれば、耐加水分解性向上剤として、熱安定性の低いモノカルボジイミドを用いることも可能である。しかしながら熱可塑性樹脂の中でもポリアミドは高融点であることから、一般的には、ポリアミドのコンパウンド時に用いられる耐加水分解性向上剤として熱安定性の低いモノカルボジイミドは適用されず、ポリカルボジイミドが使用されてきた。

しかしながら本発明者らは、ポリアミドにポリカルボジイミドのみを配合した樹脂組成物では耐薬液性の向上が必ずしも十分ではなく、モノカルボジイミドを併用することで一層優れた耐薬液性が得られることを見出した。

なお、単純にポリアミドに配合するカルボジイミド量を増やすことで耐薬液性が向上するのであれば、モノカルボジイミドを併用せず、熱安定性が高く、ポリアミドの分子鎖延長効果も高いと考えられるポリカルボジイミドのみを用いる方が有利であるはずである。しかしながら、ポリアミド樹脂組成物中のカルボジイミド量を単純に増やすだけでは耐薬液性の向上は十分でないことが本発明者らにより確認された。

本発明により上記効果が得られる理由については定かではないが、ポリアミドのコンパウンド工程の間に、ポリカルボジイミドよりも先に、反応性が高くかつ熱安定性の低いモノカルボジイミドが適度にポリアミドの末端カルボキシル基を封止することで、ポリアミドに由来する機械的物性を維持しつつ、耐薬液性を向上させていることが考えられる。

[0009] なお、ポリアミド樹脂組成物の加水分解を低減する方法として、ポリアミドの末端カルボキシル基含量を減らし末端アミノ基含量を増やす方法も考えられる。しかしながら、例えばポリアミド樹脂組成物に、エラストマー（C）として後述する酸変性エラストマーを配合する場合、ポリアミドの末端ア

ミノ基量を増やしすぎると、該末端アミノ基とエラストマーの酸変性部分とが反応して架橋しすぎてしまい、ゲル化してしまうという懸念もあった。しかしながら本発明によれば、このような不具合が生じる可能性を回避することもできる。

[0010] 以下、本発明のポリアミド樹脂組成物に用いられる各成分について説明する。

<ポリアミド（A）>

本発明に用いるポリアミド（A）としては、特に制限なく、例えば、芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミドなどが挙げられる。芳香族ポリアミドとしては、全芳香族ポリアミド、半芳香族ポリアミドが挙げられる。

なかでも、高い耐薬液性および耐熱性を付与する観点から、ポリアミド（A）は芳香族ポリアミドが好ましく、耐薬液性および耐熱性、並びに成形性の観点から、半芳香族ポリアミドがより好ましい。以下、半芳香族ポリアミドについて説明する。

[0011] （半芳香族ポリアミド）

本発明において半芳香族ポリアミドとは、芳香族ジカルボン酸単位を主成分とするジカルボン酸単位と、脂肪族ジアミン単位を主成分とするジアミン単位とを含むポリアミド、又は、脂肪族ジカルボン酸単位を主成分とするジカルボン酸単位と、芳香族ジアミン単位を主成分とするジアミン単位とを含むポリアミドをいう。ここで「主成分とする」とは、全単位中の50～100モル%、好ましくは60～100モル%を構成することをいう。

本発明に用いるポリアミド（A）としては、半芳香族ポリアミドの中でも、芳香族ジカルボン酸単位を主成分とするジカルボン酸単位と、脂肪族ジアミン単位を主成分とするジアミン単位とを含むポリアミドが好ましく、芳香族ジカルボン酸単位を50～100モル%含有するジカルボン酸単位と、炭素数6～13の脂肪族ジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位とを含む半芳香族ポリアミドがより好ましい。以下、当該半芳香族ポリアミドについてより詳細に説明する。

[0012] 半芳香族ポリアミドを構成するジカルボン酸単位は、耐薬品性および耐熱性が良好な半芳香族ポリアミドとなる観点から、芳香族ジカルボン酸単位を50～100モル%含有することが好ましい。ジカルボン酸単位における芳香族ジカルボン酸単位の含有率は、75～100モル%の範囲にあることがより好ましく、90～100モル%の範囲にあることがさらに好ましい。

芳香族ジカルボン酸単位としては、テレフタル酸単位、ナフタレンジカルボン酸単位、イソフタル酸単位、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸単位、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸単位、ジフェン酸単位、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸単位、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸単位、4,4'-ビフェニルジカルボン酸単位等が挙げられる。上記ナフタレンジカルボン酸単位としては、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、及び1,4-ナフタレンジカルボン酸から誘導される単位が挙げられ、2,6-ナフタレンジカルボン酸単位が好ましい。

これらの中でも、芳香族ジカルボン酸単位はテレフタル酸単位および／またはナフタレンジカルボン酸単位であることが好ましく、テレフタル酸単位であることがより好ましい。

[0013] 半芳香族ポリアミドを構成するジカルボン酸単位は、好ましくは50モル%以下の範囲で、芳香族ジカルボン酸単位以外の他のジカルボン酸単位を含んでもよい。かかる他のジカルボン酸単位としては、例えば、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、2,2-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；などに由来する単位を挙げることができ、これらのうちの1種または2種以上を含むことができる。ジカルボン酸単位におけるこれらの他のジカルボン酸単位の含有率は、25モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

本発明で用いる半芳香族ポリアミドはさらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸に由来する単位を溶融成形が可能な範囲内で含んでいてもよい。

[0014] また、半芳香族ポリアミドを構成するジアミン単位は、炭素数6～13の脂肪族ジアミン単位を60～100モル%含有することが好ましい。炭素数6～13の脂肪族ジアミン単位をこの割合で含有するポリアミド(A)を使用すると、靱性、撓動性、耐熱性、成形性、低吸水性、軽量性に優れたポリアミド樹脂組成物が得られる。ジアミン単位における炭素数6～13の脂肪族ジアミン単位の含有率は、75～100モル%の範囲にあることがより好ましく、90～100モル%の範囲にあることがさらに好ましい。

[0015] 上記の炭素数6～13の脂肪族ジアミン単位としては、例えば、1, 6-ヘキサンジアミン、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、1, 13-トリデカンジアミン等の直鎖状脂肪族ジアミン；2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の分岐鎖状脂肪族ジアミン；などに由来する単位を挙げることができる、これらのうちの1種または2種以上を含むことができる。

[0016] 上記の炭素数6～13の脂肪族ジアミン単位は、1, 9-ノナンジアミン単位、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位および1, 10-デカンジアミン単位からなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、耐熱性、低吸水性および耐薬液性により一層優れるポリアミド樹脂組成物が得られることから、1, 9-ノナンジアミン単位および／または2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位であることがより好ましく、1, 9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位であることがさらに好ましい。ジアミン単位が1, 9-ノナンジアミン単位お

よび2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位をとともに含む場合には、1, 9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位のモル比は、1, 9-ノナンジアミン単位/2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位=95/5~40/60の範囲にあることが好ましく、90/10~40/60の範囲にあることがより好ましく、80/20~40/60の範囲にあることがさらに好ましい。

[0017] 半芳香族ポリアミドを構成するジアミン単位は、好ましくは40モル%以下の範囲で、炭素数6~13の脂肪族ジアミン単位以外の他のジアミン単位を含んでもよい。かかる他のジアミン単位としては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 3-プロパンジアミン、2-メチル-1, 4-ブタンジアミン等の炭素数5以下の脂肪族ジアミン；シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン等の脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンなどに由来する単位を挙げることができ、これらのうちの1種または2種以上を含むことができる。ジアミン単位におけるこれらの他のジアミン単位の含有率は25モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

[0018] 半芳香族ポリアミドは、本発明の効果を阻害しない範囲内で、さらにアミノカルボン酸単位および/またはラクタム単位を含んでもよい。

当該アミノカルボン酸単位としては、例えば、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などに由来する単位を挙げることができ、アミノカルボン酸単位は、2種以上含まれていてもよい。ポリアミド(A)におけるアミノカルボン酸単位の含有率は、ポリアミド(A)を構成する全モノマー単位100モル%に対して、40モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに

好ましい。

[0019] また、当該ラクタム単位としては、例えば、 ε -カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカンラクタム、ラウリルラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン等などに由来する単位を挙げることができ、ラクタム単位は2種以上含まれていてもよい。半芳香族ポリアミドにおけるラクタム単位の含有率は、半芳香族ポリアミドを構成する全モノマー単位100モル%に対して、40モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。

[0020] 芳香族ジカルボン酸単位を主成分とするジカルボン酸単位と、炭素数6～13の脂肪族ジアミン単位を主成分とするジアミン単位とを含む代表的な半芳香族ポリアミドとしては、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド6T）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ポリアミド9T）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド10T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド6I）、ポリアミド6Iとポリアミド6Tとの共重合体（ポリアミド6I/6T）、およびポリアミド6Tとポリウンデカンアミド（ポリアミド11）との共重合体（ポリアミド6T/11）などが挙げられる。これらの中でも、ポリアミド6T/11、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ポリアミド9T）およびポリデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド10T）からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ポリアミド9T）およびポリデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド10T）からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ポリアミド9T）がさらに好ましい。

[0021] 一方、半芳香族ポリアミドのうち、脂肪族ジカルボン酸単位を主成分とするジカルボン酸単位と、芳香族ジアミン単位を主成分とするジアミン単位とを含む半芳香族ポリアミドについては、脂肪族ジカルボン酸単位として、前述した脂肪族ジカルボン酸から誘導される単位を挙げることができ、これらのうちの1種または2種以上を含むことができる。また、芳香族ジアミン単

位としては、前述した芳香族ジアミンから誘導される単位を挙げることができる。また、本発明の効果を阻害しない範囲内で、他の単位を含んでもよい。

脂肪族ジカルボン酸単位を主成分とするジカルボン酸単位と、芳香族ジアミン単位を主成分とするジアミン単位とを含む代表的な半芳香族ポリアミドとしては、ポリメタキシリレンアジパミド（MXD6）、ポリパラキシリレンセバカミド（PXD10）などが挙げられる。

上記半芳香族ポリアミドは、1種または2種以上を用いることができる。

[0022] 本発明のポリアミド樹脂組成物に配合されるポリアミド（A）は半芳香族ポリアミドのみで構成されることが好ましいが、全芳香族ポリアミドや脂肪族ポリアミドなどの、半芳香族ポリアミド以外のポリアミドを併用してもよい。ポリアミド（A）中の半芳香族ポリアミド以外のポリアミドの含有率は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

[0023] （全芳香族ポリアミド）

全芳香族ポリアミドとは、芳香族ジカルボン酸単位を主成分とするジカルボン酸単位と、芳香族ジアミン単位を主成分とするジアミン単位とを含むポリアミドをいう。芳香族ジカルボン酸単位および芳香族ジアミン単位は、前述の半芳香族ポリアミドにおいて例示したものと同様のものが挙げられる。

全芳香族ポリアミドとしては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリメタキシリレンイソフタラミド（MXD1）、テレフタル酸成分と3,4'-ジアミノジフェニルエーテル成分およびパラフェニレンジアミン成分とが共重合されたポリ（パラフェニレン・3,4'-オキシジフェニレンテレフタルアミド）などが挙げられる。

[0024] （脂肪族ポリアミド）

脂肪族ポリアミドは、脂肪族ポリアミド形成単位よりなるポリアミドであり、具体的にはラクタム、アミノカルボン酸、または脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とからなるナイロン塩を原料として、熔融重合、溶液重合や固相重合等の公知の方法で重合、または共重合することにより得られる。

[0025] ラクタムとしては、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカンラクタム、ラウリルラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン等、前述のラクタム単位において例示したものと同様のものが挙げられる。アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、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。これらは1種または2種以上を用いることができる。

[0026] ナイロン塩を構成する脂肪族ジアミンとしては、エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、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、1,13-トリデカンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,15-ペンタデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン、1,17-ヘプタデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、1,19-ノナデカンジアミン、1,20-エイコサンジアミン、2/3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、2,2,4/2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミン等が挙げられる。これらは1種または2種以上を用いることができる。

[0027] ナイロン塩を構成する脂肪族ジカルボン酸としては、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、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、トリデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ペンタデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、エイコサンジカルボン酸等が挙げられる。これらは1種または2種以上を用いることができる。

[0028] 脂肪族ポリアミドとしては、ポリカプロアミド（ポリアミド6）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド11）、ポリドデカンアミド（ポリアミド12）、ポリエチレンアジパミド（ポリアミド26）、ポリテトラメチレンアジ

パミド（ポリアミド４６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド６６）、ポリヘキサメチレンアゼラミド（ポリアミド６９）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド６１０）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ポリアミド６１１）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド６１２）、ポリノナメチレンアジパミド（ポリアミド９６）、ポリノナメチレンアゼラミド（ポリアミド９９）、ポリノナメチレンセバカミド（ポリアミド９１０）、ポリノナメチレンウンデカミド（ポリアミド９１１）、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド９１２）、ポリデカメチレンアジパミド（ポリアミド１０６）、ポリデカメチレンアゼラミド（ポリアミド１０９）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド１０１０）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド１０１２）、ポリドデカメチレンアジパミド（ポリアミド１２６）、ポリドデカメチレンアゼラミド（ポリアミド１２９）、ポリドデカメチレンセバカミド（ポリアミド１２１０）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド１２１２）などの単独重合体や、これらを形成する原料モノマーを数種用いた共重合体などが挙げられる。

[0029] これらの中でも、ポリカプロアミド（ポリアミド６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド６６）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド１１）、ポリドデカンアミド（ポリアミド１２）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド６１２）から選ばれる少なくとも１種の単独重合体が好ましく、ポリカプロアミド（ポリアミド６）およびポリドデカンアミド（ポリアミド１２）からなる群から選ばれる少なくとも１種の単独重合体がより好ましい。

[0030] ポリアミド（Ａ）は、その分子鎖の末端基の１０％以上が末端封止剤により封止されていることが好ましい。末端封止率が１０％以上のポリアミド（Ａ）を使用すると、溶融安定性、耐熱水性などの物性がより優れたポリアミド樹脂組成物が得られる。一方、後述するエラストマー（Ｃ）として酸変性エラストマーを用いる場合には、該エラストマーの酸変性部分とポリアミド（Ａ）の末端基とを反応させる観点から、上記末端封止率は、好ましくは１

00%未満である。

[0031] 末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基との反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取り扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類などを末端封止剤として使用することもできる。

[0032] 末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；これらの任意の混合物などを挙げることができる。これらのなかでも、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が好ましく、安息香酸がより好ましい。

[0033] 末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン；これらの任意の混合物などを挙げることができる。これらの中でも、反応性、沸点、封止末端の安定性、価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オク

チルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが好ましい。

- [0034] ポリアミド (A) の末端封止率は、ポリアミド (A) に存在している末端カルボキシル基、末端アミノ基および末端封止剤によって封止された末端基の数をそれぞれ測定し、下記の式 (1) に従って求められる。各末端基の数は、 $^1\text{H-NMR}$ により各末端基に対応する特性シグナルの積分値より求めるのが精度、簡便さの点で好ましい。

$$\text{末端封止率 (\%)} = [(T - S) / T] \times 100 \quad (1)$$

[式中、Tはポリアミド (A) の分子鎖の末端基の総数 (これは通常、ポリアミド分子の数の2倍に等しい) を表し、Sは封止されずに残った末端カルボキシル基および末端アミノ基の合計数を表す。]

- [0035] ポリアミド (A) は、ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造できる。例えば、ジカルボン酸単位とジアミン単位とを含むポリアミドであれば、酸クロライドとジアミンを原料とする溶液重合法または界面重合法、ジカルボン酸とジアミンを原料とする溶融重合法、固相重合法、溶融押出重合法などの方法により製造できる。

- [0036] ポリアミド (A) を製造する際に、触媒として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、それらの塩またはエステルなどを添加することができる。上記の塩またはエステルとしては、例えば、リン酸、亜リン酸または次亜リン酸と、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモン等の金属との塩；リン酸、亜リン酸または次亜リン酸のアンモニウム塩；リン酸、亜リン酸または次亜リン酸の、エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステルなどが挙げられる。中でも次亜リン酸ナトリウムと亜リン酸が、安価でかつトリアミン量が少なく好ましい。

- [0037] ポリアミド (A) は、濃硫酸中、 30°C の条件下で測定した極限粘度 $[\eta]$

〕が、 $0.6 \sim 2.0 \text{ dL/g}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.7 \sim 1.9 \text{ dL/g}$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.8 \sim 1.8 \text{ dL/g}$ の範囲にあることがさらに好ましい。極限粘度が 0.6 dL/g 以上のポリアミド（A）を使用すれば、機械的物性が良好になる。また極限粘度が 2.0 dL/g 以下のポリアミド（A）を使用すれば、得られるポリアミド樹脂組成物の成形性が良好である。

[0038] ポリアミド（A）は、その末端アミノ基含量（ $[\text{NH}_2]$ ）が $5 \sim 60 \mu\text{mol/g}$ であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{mol/g}$ の範囲内にあることがより好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{mol/g}$ の範囲内にあることがさらに好ましい。末端アミノ基含量（ $[\text{NH}_2]$ ）が $5 \mu\text{mol/g}$ 以上であれば、ポリアミド（A）と、後述するエラストマー（C）との相容性が良好である。また、該末端アミノ基含量が $60 \mu\text{mol/g}$ 以下であれば、エラストマー（C）として後述する酸変性エラストマーを用いる場合、該末端アミノ基とエラストマーの変性部分とが反応しすぎてゲル化するのを避けることができる。

本明細書でいう末端アミノ基含量（ $[\text{NH}_2]$ ）は、ポリアミド（A）が 1 g 中に含有する末端アミノ基の量（単位： μmol ）を指し、指示薬を用いた中和滴定法より求めることができる。

[0039] ジカルボン酸単位とジアミン単位とを含み、末端アミノ基含量（ $[\text{NH}_2]$ ）が上記した範囲にあるポリアミド（A）は、例えば、以下のようにして製造できる。

まず、ジカルボン酸、ジアミン、および必要に応じてアミノカルボン酸、ラクタム、触媒、末端封止剤を混合し、ナイロン塩を製造する。この際、上記の反応原料に含まれる全てのカルボキシル基のモル数（X）と全てのアミノ基のモル数（Y）が下記の式（2）

$$-0.5 \leq [(Y-X)/Y] \times 100 \leq 2.0 \quad (2)$$

を満足するようにすると、末端アミノ基含量（ $[\text{NH}_2]$ ）が $5 \sim 60 \mu\text{mol/g}$ であるポリアミド（A）を製造し易くなり好ましい。次に、生成したナイロン塩を $200 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、濃硫酸中 30°C における極限

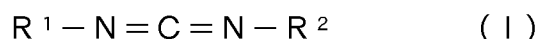
粘度 $[\eta]$ が0.10～0.60 dL/gのプレポリマーとし、さらに高重合度化することにより、本発明において使用されるポリアミド(A)を得ることができる。プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が0.10～0.60 dL/gの範囲内にあると、高重合度化の段階においてカルボキシル基とアミノ基のモルバランスのずれや重合速度の低下が少なく、さらに分子量分布の小さい、各種性能や成形性により優れたポリアミド(A)が得られる。高重合度化の段階を固相重合法により行う場合、減圧下または不活性ガス流通下に行うことが好ましく、重合温度が200～280℃の範囲内であれば、重合速度が大きく、生産性に優れ、着色およびゲル化を有効に抑制することができる。また、高重合度化の段階を熔融押出機により行う場合、重合温度は370℃以下であることが好ましく、かかる条件で重合を行うと、ポリアミドの分解がほとんどなく、劣化の少ないポリアミド(A)が得られる。

[0040] また、末端アミノ基含量($[\text{NH}_2]$)が異なる複数種のポリアミドを併用することによっても、所望とする末端アミノ基含量($[\text{NH}_2]$)を有するポリアミド(A)とすることができる。

[0041] 本発明のポリアミド樹脂組成物中におけるポリアミド(A)の配合量は、耐薬液性、耐熱性および機械的強度を付与する観点から、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは55質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上である。また、モノカルボジイミド(B1)およびポリカルボジイミド(B2)を配合して耐薬液性を向上させる観点から、ポリアミド樹脂組成物中のポリアミド(A)の配合量は、好ましくは99.5質量%以下、より好ましくは99質量%以下である。

[0042] <モノカルボジイミド(B1)>

本発明に用いるモノカルボジイミド(B1)は、 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ で示されるカルボジイミド基を分子内に1つ有する化合物であり、例えば、下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。



一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に1価の炭化水素基を示

す。該炭化水素基としては、鎖状脂肪族基、脂環式構造含有脂肪族基、および芳香環含有基が挙げられる。該鎖状脂肪族基および脂環式構造含有脂肪族基は、飽和脂肪族基が好ましい。鎖状脂肪族基の炭素数は好ましくは3以上、より好ましくは3～20、さらに好ましくは3～12であり、脂環式構造含有脂肪族基および芳香環含有基の炭素数は好ましくは5以上、より好ましくは6～20、さらに好ましくは6～12である。また当該炭化水素基は、アミノ基、水酸基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよい。R¹およびR²は互いに異なってもよいが、同一であることが好ましい。

当該モノカルボジイミド（B1）としては、脂肪族モノカルボジイミド、芳香族モノカルボジイミド、またはこれらの混合物が挙げられる。

[0043] 脂肪族モノカルボジイミドとしては、上記一般式（1）においてR¹およびR²がともに鎖状脂肪族基または脂環式構造含有脂肪族基であるカルボジイミドが好ましい。該鎖状脂肪族基および脂環式構造含有脂肪族基は、飽和脂肪族基が好ましく、アルキル基およびシクロアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。アルキル基の炭素数は好ましくは3以上、より好ましくは3～20、さらに好ましくは3～12であり、シクロアルキル基の炭素数は好ましくは5以上、より好ましくは6～20、さらに好ましくは6～12である。

脂肪族モノカルボジイミドの具体例としては、ジイソプロピルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、*t*-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジ-*t*-ブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、N, N'-ジオクチルデシルカルボジイミド、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド等が挙げられる。

[0044] 芳香族モノカルボジイミドとしては、上記一般式（1）においてR¹およびR²の少なくとも一方がアリール基であるカルボジイミドが好ましく、R¹およびR²がともにアリール基であるカルボジイミドがより好ましい。該アリール基の炭素数は好ましくは5以上、より好ましくは6～20、さらに好ましくは6～12である。

芳香族モノカルボジイミドの具体例としては、N, N' -ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルカルボジイミド、N-トリル-N'-フェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-フェニルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-フェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-o-エチルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-p-エチルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-o-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-p-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-o-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-p-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-2, 6-ジエチルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-2-エチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-2-イソブチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-2, 4, 6-トリイソブチルフェニルカルボジイミド、ジ-β-ナフチルカルボジイミド、N, N' -ジ-o-トリルカルボジイミド、N-トリル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N' -ジ-p-トリルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-トリルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-N'-トリルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-トリルカルボジイミド等が挙げられる。

[0045] モノカルボジイミド (B1) は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることもできる。

上記モノカルボジイミドの中でも、反応性、耐薬液性の観点からは芳香族モノカルボジイミドが好ましく、前記一般式 (I) において R¹ および R² が炭素数 6 ~ 12 のアリール基である芳香族モノカルボジイミドがより好まし

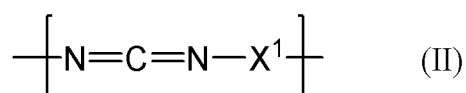
く、N, N' -ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' -ジフェニルカルボジイミド、N, N' -ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、およびN, N' -ジ-2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニルカルボジイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種がさらに好ましく、N, N' -ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドがさらに好ましい。

[0046] <ポリカルボジイミド (B2)>

本発明に用いるポリカルボジイミド (B2) は、 $-N=C=N-$ で示されるカルボジイミド基を分子内に2つ以上有する化合物である。ポリカルボジイミドの重合度は2以上であれば特に制限はないが、好ましくは2~50、より好ましくは2~40、さらに好ましくは3~30、よりさらに好ましくは5~20である。

ポリカルボジイミド (B2) は、より具体的には、下記一般式 (I1) で表される繰り返し単位を有する化合物が好ましい。

[0047] [化1]



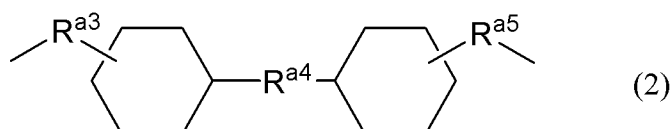
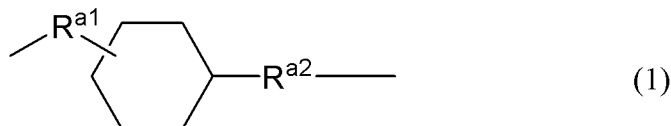
[0048] 上記一般式 (I1) 中、 X^1 は、2価の炭化水素基を示す。該炭化水素基としては、鎖状脂肪族基、脂環式構造含有脂肪族基、および芳香環含有基が挙げられる。鎖状脂肪族基の炭素数は1以上であり、好ましくは1~20、より好ましくは6~18であり、脂環式構造含有脂肪族基および芳香環含有基の炭素数は好ましくは5以上、より好ましくは6~20、さらに好ましくは6~18である。該炭化水素基は、アミノ基、水酸基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよい。

[0049] ポリカルボジイミド (B2) としては、脂肪族ポリカルボジイミド、芳香族ポリカルボジイミド、またはこれらの混合物が挙げられる。

脂肪族ポリカルボジイミドとしては、上記一般式 (I1) で表される繰り返し単位を有し、 X^1 が鎖状脂肪族基または脂環式構造含有脂肪族基であるポ

リカルボジイミドが好ましい。X¹は、炭素数3～18のアルキレン基、下記一般式(1)で表される2価の基、および下記一般式(2)で表される2価の基からなる群から選ばれる基であることがより好ましく、下記一般式(2)で表される2価の基であることがさらに好ましい。

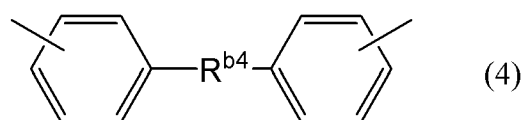
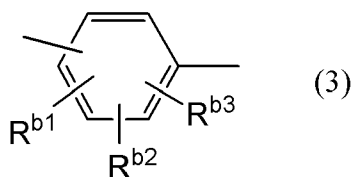
[0050] [化2]



[0051] 上記一般式(1)および一般式(2)中、R^{a1}～R^{a5}は、それぞれ独立に、単結合、または炭素数1～8のアルキレン基である。一般式(1)中のR^{a1}およびR^{a2}は、好ましくは単結合である。一般式(2)中のR^{a3}およびR^{a5}は、好ましくは単結合であり、R^{a4}は、好ましくは炭素数1～6のアルキレン基、より好ましくは炭素数1～3のアルキレン基である。

[0052] 芳香族ポリカルボジイミドとしては、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、X¹が下記一般式(3)で表される2価の基、および下記一般式(4)で表される2価の基からなる群から選ばれる基であることがより好ましく、下記一般式(3)で表される2価の基であることがさらに好ましい。

[0053] [化3]



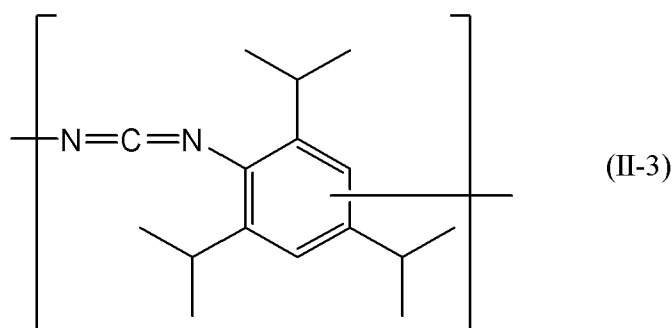
[0054] 上記一般式(3)中、R^{b1}～R^{b3}は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数1～6のアルキル基である。一般式(4)中、R^{b4}は、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、または炭素数6～8のアリーレン基である。一般

式(3)中の $R^{b1} \sim R^{b3}$ は、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、または t -ブチル基であり、 $R^{b1} \sim R^{b3}$ がいずれもイソプロピル基であることがより好ましい。一般式(4)中の R^{b4} は、好ましくは単結合、炭素数1～6のアルキレン基、またはフェニレン基である。

[0055] ポリカルボジイミド(B2)は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせることもできる。

上記の中でも、得られる成形体の柔軟性の観点からは脂肪族ポリカルボジイミドが好ましい。また、反応性、耐薬液性の観点からは芳香族ポリカルボジイミドが好ましく、下記式(II-3)で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリカルボジイミドがより好ましい。

[0056] [化4]



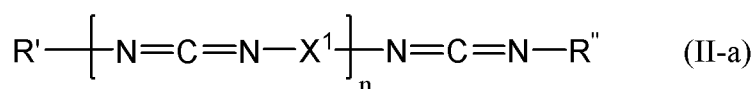
[0057] ポリカルボジイミドは、種々の方法で製造することができる。例えば、有機ジイソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応により、イソシアネート末端を有するポリカルボジイミドを製造する方法が挙げられる。ポリカルボジイミドの原料である有機ジイソシアネートとしては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシル

メタン-4, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 6-ジイソプロピルフェニルイソシアネート、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、メチレンビス(4, 1-シクロヘキシレン)ジイソシアネート等を挙げることができる。有機ジイソシアネートは、1種または2種以上を用いることができる。

[0058] さらに、上記イソシアネート末端ポリカルボジイミドの末端イソシアネート基を、末端封止剤を用いて、残存する末端イソシアネート基の全て、または、一部を封止することもできる。末端封止剤としては、モノイソシアネート化合物が好ましく、例えば、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、ジイソプロピルフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート等が挙げられる。

イソシアネート末端ポリカルボジイミドの末端イソシアネート基をモノイソシアネート化合物で封止した場合、下記一般式(II-a)で表されるポリカルボジイミドを得ることができる。

[0059] [化5]



[0060] 上記一般式(II-a)中、 X^1 は前記と同じである。 R' および R'' は、モノイソシアネート化合物のイソシアネート基を除く残基である。 R' および R'' は互いに同一でも異なってもよい。 n は{ポリカルボジイミドの重合度-1}の数である。

[0061] 本発明のポリアミド樹脂組成物中のモノカルボジイミド(B1)およびポリカルボジイミド(B2)の配合量は、前記ポリアミド(A)100質量部に対し、好ましくは0.5~25質量部、より好ましくは1~10質量部、さらに好ましくは1~5質量部、さらに好ましくは1~3質量部である。ポリアミド(A)100質量部に対するモノカルボジイミド(B1)およびポ

リカルボジイミド（B 2）の配合量が合計で 0.5 質量部以上であれば、耐薬液性が良好である。また当該配合量が合計で 2.5 質量部以下であれば、ポリアミド（A）に由来する耐熱性や機械的強度を維持できる。

また、前記モノカルボジイミド（B 1）とポリカルボジイミド（B 2）の質量比（B 1）／（B 2）は、好ましくは 1：0.1～1：10、より好ましくは 1：0.2～1：5、さらに好ましくは 1：0.5～1：2 の範囲である。質量比（B 1）／（B 2）が上記範囲であれば、ポリアミド（A）の末端基、および、後述するエラストマー（C）の酸変性部分との反応バランスが良好であるため耐薬液性が向上する。

[0062] <エラストマー（C）>

本発明のポリアミド樹脂組成物には、該樹脂組成物により構成される薬液輸送用チューブ、コネクタなどの成形体に耐衝撃性および伸び特性を付与する観点から、さらにエラストマー（C）を配合することが好ましい。本発明に用いるエラストマー（C）としては、例えばゴム状重合体が挙げられ、ASTM D-790 に準拠して測定した曲げ弾性率が 500MPa 以下であるものが好ましい。

具体的には、 α -オレフィン系共重合体、（エチレンおよび／またはプロピレン）／（ α , β -不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸エステル）系共重合体、アイオノマー、芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体などが挙げられる。また、これらをカルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物で変性した重合体でもよい。これらのエラストマー（C）は、1 種を単独で、または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0063] 上記の α -オレフィン系共重合体としては、エチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体や、プロピレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体などが挙げられる。 α -オレフィン系共重合体としては、エチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。

炭素数 3 以上の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテ

ン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンが挙げられる。これらは1種または2種以上を用いることができる。上記の中でも、炭素数3以上の α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテンおよび1-オクテンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、1-ブテンがより好ましい。

[0064] また、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT)、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,5-ノルボルナジエン等の非共役ジエンのポリエンを共重合してもよい。これらは1種または2種以上を用いることができる。

[0065] 上記の(エチレンおよび/またはプロピレン)/(α , β -不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸エステル)系共重合体は、エチレンお

よび／またはプロピレンと α 、 β －不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸エステル単量体を共重合した重合体であり、 α 、 β －不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられ、 α 、 β －不飽和カルボン酸エステル単量体としては、これら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等が挙げられる。これらは1種または2種以上を用いることができる。

[0066] 上記のアイオノマーは、オレフィンと α 、 β －不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部が金属イオンの中和によりイオン化されたものである。オレフィンとしては、エチレンが好ましく用いられ、 α 、 β －不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられるが、ここに例示したものに限定されるものではなく、不飽和カルボン酸エステル単量体が共重合されていてもよい。また、金属イオンはLi、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の他、Al、Sn、Sb、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd等が挙げられる。これらは1種または2種以上を用いることができる。

[0067] また、芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックからなるブロック共重合体であり、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックを少なくとも1個と、共役ジエン系重合体ブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体を用いられる。また、上記のブロック共重合体では、共役ジエン系重合体ブロックにおける不飽和結合が水素添加されていてもよい。

[0068] 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックである。その場合の芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α －メチルスチレン、 o －メチルスチレン、 m －メチルスチレン、 p －メチルスチレン、2，4－ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、4－プロピルスチレン、4－シクロヘ

キシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。また、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、場合により少量の他の不飽和単量体からなる構造単位を有していてもよい。共役ジエン系重合体ブロックは、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等の共役ジエン化合物の1種または2種以上から形成された重合体ブロックであり、水素添加した芳香族ビニル化合物/共役ジエン化合物系ブロック共重合体では、その共役ジエン重合体ブロックにおける不飽和結合部分の一部または全部が水素添加されている。

[0069] 芳香族ビニル化合物/共役ジエン化合物系ブロック共重合体およびその水素添加物の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれら任意の組み合わせのいずれであってもよい。これらの中でも、芳香族ビニル化合物/共役ジエン化合物系ブロック共重合体および/またはその水素添加物として、1個の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと1個の共役ジエン系重合体ブロックが直鎖状に結合したジブロック共重合体、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック-共役ジエン系重合体ブロック-芳香族ビニル化合物系重合体ブロックの順に3つの重合体ブロックが直鎖状に結合しているトリブロック共重合体、およびそれらの水素添加物の1種または2種以上が好ましく用いられ、未水添または水添スチレン/ブタジエンブロック共重合体、未水添または水添スチレン/イソプレンブロック共重合体、未水添または水添スチレン/イソプレン/スチレンブロック共重合体、未水添または水添スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、未水添または水添スチレン/イソプレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体等が挙げられる。

[0070] また、エラストマーとして用いられる α -オレフィン系共重合体、(エチレンおよび/またはプロピレン)/(α , β -不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸エステル)系共重合体、アイオノマー、芳香族ビニル

化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体は、カルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物で変性された重合体であることが好ましい。このような成分で変性すると、ポリアミド（A）が有する末端アミノ基と、（C）成分である該重合体が有するカルボキシル基および／または酸無水物基とが反応し、（A）相と（C）相との界面の親和性が強くなり、耐衝撃性と伸び特性が向上する。上記の中でも、 α -オレフィン系共重合体をカルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物で変性した重合体が好ましく、エチレン-ブテン共重合体を当該不飽和化合物で変性した重合体がより好ましい。

[0071] カルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物により変性された変性重合体（以下、単に「変性重合体」ともいう）におけるカルボキシル基を有する不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸などが挙げられる。また、酸無水物基を有する不飽和化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の α 、 β -不飽和結合を有するジカルボン酸無水物などが挙げられる。カルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物としては、 α 、 β -不飽和結合を有するジカルボン酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

[0072] 上記変性重合体における、カルボキシル基および酸無水物基の含有量は、25～200 μ mol/gの範囲内にあることが好ましく、50～100 μ mol/gの範囲内にあることがより好ましい。上記した官能基の含有量が25 μ mol/g以上であれば、耐衝撃性の改良効果が充分であり、一方200 μ mol/g以下であれば、得られるポリアミド樹脂組成物の流動性が低下して成形性が低下することを回避できる。

[0073] カルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物による変性方法としては、上記の α -オレフィン系共重合体、（エチレンおよび／またはプロピレン）／（ α 、 β -不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸エステル）系共重合体、アイオノマー、芳香族ビニル化合物／共役ジ

エン化合物系ブロック共重合体（以下「ベース樹脂」ともいう）を製造する際に、カルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物と共重合させる方法や、上記のベース樹脂にカルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物をグラフト化反応させる方法が挙げられる。なかでも、上記のベース樹脂にカルボキシル基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物をグラフト化反応させる方法が好ましい。

[0074] エラストマー（C）は工業的に製造されている市販品を用いることもでき、例えば三井化学（株）製「タフマー」などが挙げられる。

[0075] 本発明のポリアミド樹脂組成物中のエラストマー（C）の配合比は、耐衝撃性および伸び特性を付与する観点から、ポリアミド（A）100質量部に対し、好ましくは1.0質量部以上、より好ましくは5.0質量部以上、さらに好ましくは15質量部以上であり、耐熱性および耐薬液性を維持する観点から、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下である。

本発明のポリアミド樹脂組成物を薬液輸送用チューブに用いる場合には、該チューブの柔軟性を向上させる観点から、エラストマー（C）の配合比は、ISO 178に準じ、23℃、50%RHの条件下において測定されるポリアミド樹脂組成物の成形体の曲げ弾性率が2.0GPa以下となる量に調節することが好ましく、1.5GPa以下となる量に調節することがより好ましい。

[0076] <その他の成分>

本発明のポリアミド樹脂組成物には、ポリアミド（A）、モノカルボジイミド（B1）、ポリカルボジイミド（B2）、及びエラストマー（C）以外に、必要に応じて、（A）～（C）成分以外の樹脂、充填剤、結晶核剤、酸化防止剤、着色剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、難燃助剤などの他の成分を配合してもよい。これらの中でも、薬液輸送用チューブの最内層に用いられるポリアミド樹脂組成物には、酸化防止剤、着色剤、および滑剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を配合することが好ましい。また、該

薬液輸送用チューブが燃料輸送用である場合、その最内層に用いるポリアミド樹脂組成物には、少なくとも帯電防止剤を配合することが好ましい。

[0077] (A) ~ (C) 成分以外の樹脂としては、例えば、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド等のポリエーテル樹脂；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等のポリスルホン樹脂；ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルスルホン等のポリチオエーテル系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリルエーテルケトン等のポリケトン系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、メタクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体等のポリニトリル系樹脂；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル等のポリメタクリレート系樹脂；ポリ酢酸ビニル等のポリビニルエステル系樹脂；ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデンーメチルアクリレート共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂；酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂；ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオライド共重合体等のフッ素系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂；熱可塑性ポリウレタン樹脂；などが挙げられる。

[0078] 充填剤としては、例えば、ガラス繊維などの繊維状充填剤、炭酸カルシウム、ウォラストナイト、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、二酸化チタン、チタン酸カリウム、水酸化マグネシウム、二硫化モリブデン等の粉末状充填剤；ハイドロタルサイト、ガラスフレーク、マイカ、クレー、モンモリロナイト、カオリン等のフレーク状充填剤などが挙げられる。

[0079] 結晶核剤としては、ポリアミドの結晶核剤として一般的に使用されるものであれば特に制限されず、例えば、タルク、ステアリン酸カルシウム、ステ

アリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、酸化アンチモン、酸化マグネシウム、これらの任意の混合物などが挙げられる。これらのうちでも、ポリアミドの結晶化速度を増大させる効果が大きことから、タルクが好ましい。結晶核剤は、ポリアミドとの相容性を向上させる目的で、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などで処理されていてもよい。

[0080] 酸化防止剤としては、ポリアミドの酸化防止剤として一般的に使用されるものであれば特に制限されず、例えば、フェノール系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、銅系酸化防止剤、およびアミン系酸化防止剤等が挙げられる。これらの中でも、フェノール系酸化防止剤が好ましく、ヒンダードフェノール系化合物がより好ましい。

ポリアミド樹脂組成物中の酸化防止剤の配合量は、通常0.1～10質量%、好ましくは0.2～5.0質量%の範囲である。

[0081] 着色剤としては、特に制限されず、無機または有機顔料、および染料の中からポリアミド樹脂組成物の用途に応じて適宜選択できる。薬液輸送用チューブに用いられるポリアミド樹脂組成物に配合する着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、ボーンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ファーンレスブラック、チタンブラック等の黒色無機顔料が好ましいものとして挙げられる。

帯電防止剤としては、特に制限されず、有機系のものであっても、無機系のものであってもよい。例えば、有機系帯電防止剤としては、リチウムイオン塩、4級アンモニウム塩、イオン性液体などのイオン性化合物；ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等の電子伝導性高分子化合物などが挙げられる。無機系帯電防止剤としては、ATO、ITO、PTO、GZO、五酸化アンチモン、酸化亜鉛などの金属酸化物系導電剤；カーボンナノチューブ、フラーレンなどの炭素系導電剤が挙げられる。耐熱性の観点からは、無機系帯電防止剤が好ましい。なお、着色剤であるカーボ

ンブラックが帯電防止剤としての機能を兼ねていてもよい。

[0082] 可塑剤としては、ポリアミドの可塑剤として一般的に使用されるものであれば特に制限されず、例えば、ベンゼンスルホン酸アルキルアミド系化合物、トルエンスルホン酸アルキルアミド系化合物、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル系化合物等が挙げられる。

[0083] 滑剤としては、ポリアミドの滑剤として一般的に使用されるものであれば特に制限されず、例えば、高級脂肪酸系化合物、オキシ脂肪酸系化合物、脂肪酸アミド系化合物、アルキレンビス脂肪酸アミド系化合物、脂肪酸低級アルコールエステル系化合物、金属石鹼系化合物、ポリオレフィンワックスなどが挙げられる。脂肪酸アミド系化合物、例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアリルアミド、エチレンビスステアリルアミドなどは、外部滑性効果に優れるため好ましい。

[0084] ポリアミド樹脂組成物中のこれらの他の成分の含有量は、50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。

[0085] [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は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリアミド(A)、モノカルボジイミド(B1)、ポリカルボジイミド(B2)、および必要に応じ配合されるエラストマー(C)ならびにその他成分をドライブレンドした混合物を溶融混練してポリアミド樹脂組成物を調製した後、ペレット化する方法が挙げられる。該ペレットを各種成形に供することにより、ポリアミド樹脂組成物を含む成形体を得られる。

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法がポリアミド(A)、モノカルボジイミド(B1)、およびポリカルボジイミド(B2)を含む上記混合物を溶融混練する工程を有することで、溶融混練時にポリアミド(A)の末端基、モノカルボジイミド(B1)、ポリカルボジイミド(B2)、およびエラストマー(C)の変性部分が相互に反応し、得られる樹脂組成物は耐薬液

性に優れるものとなる。該溶融混練時の温度および時間は、使用するポリアミド（A）の融点などに応じて適宜調整できる。

[0086] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、耐薬液性に優れることから、LLCなどのエンジン冷却用冷媒やエアコン用冷媒、SCRシステム用の還元剤溶液、オイル、燃料などの各種薬液の輸送用チューブ、コネクタ、インテークパイプ、ブローバイチューブなどに好適に用いられる。

[0087] [薬液輸送用チューブ]

本発明の薬液輸送用チューブは、前述した本発明のポリアミド樹脂組成物により構成された層を少なくとも1層有することを特徴とする。本発明の薬液輸送用チューブは単層チューブでも多層チューブでもよく、耐薬液性の観点から、前記ポリアミド樹脂組成物により構成された単層チューブ、または前記ポリアミド樹脂組成物により構成された層を少なくとも最内層に有する多層チューブであることが好ましい。

[0088] 本発明の薬液輸送用チューブを適用できる薬液としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール、フェノール系溶剤、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルtertブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、二塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノン等のケトン系溶剤、尿素溶液、ガソリン、灯油、ディーゼルガソリン、含アルコールガソリン、含酸素ガソリン、含アミンガソリン、サワーガソリン、ひまし油ベースブレーキ液、グリコールエーテル系ブレーキ液、ホウ酸エステル系ブレーキ液、極寒地用ブレーキ液、シリコーン油系ブレーキ液、鉱油系ブレーキ液、パワーステアリング

オイル、含硫化水素オイル、エンジン冷却液、ウインドウォッシャ液、医薬剤、インク、塗料などが挙げられる。また、上記例示の薬液を成分とする水溶液も薬液に内包されるものとする。

[0089] 本発明の薬液輸送用チューブの用途の点からは、該薬液としては、L L Cなどのエンジン冷却用冷媒、エアコン用冷媒、および、選択触媒還元システム用還元剤溶液からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。選択触媒還元システム用還元剤溶液としては、尿素溶液などが挙げられる。

[0090] 薬液輸送用チューブの外径は、薬液の流量を考慮して設計される。またチューブの肉厚は薬液の透過性が増大せず、また、通常のチューブの破壊圧力を維持できる厚さで、かつ、チューブの組み付け作業容易性および使用時の耐振動性が良好な程度の柔軟性を維持することができる厚さに設計される。好ましくは、チューブの外径は2.5～200mmであり、肉厚は0.5～20mmである。

[0091] 本発明の薬液輸送用チューブが多層チューブである場合、ポリアミド樹脂組成物により構成される最内層の厚みは、0.01～1mmの範囲が好ましく、0.02～0.7mmの範囲がより好ましく、0.03～0.5mmの範囲がさらに好ましい。最内層の厚みが0.01mm以上であれば、耐薬液性、および耐衝撃性が良好である。また最内層の層厚みが1mm以下であれば、柔軟性が良好であり、経済性の観点からも有利となる。チューブの最内層の厚みは、チューブ断面を顕微鏡で観察し、その実画像から測定することができる。

多層チューブを構成する層の数は、耐薬液性、耐衝撃性に優れ、他の部材への挿入時にも割れが発生し難く、伸び特性に優れるという観点、および生産性の観点から、2～7層であることが好ましく、3～6層であることがより好ましい。多層チューブを構成する層の数が3層以上である場合、本発明の薬液輸送用チューブは、本発明のポリアミド樹脂組成物により構成される層を2層以上有していてもよい。

薬液輸送用チューブが多層チューブである場合、最内層以外の層（最外層、および、最内層と最外層との間に位置する中間層）は、特に限定されないが、チューブの成形性の観点からは熱可塑性樹脂が好ましい。

熱可塑性樹脂としては、チューブの用途や、隣接する層との密着性などを考慮して適宜選択することができる。具体的には、例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート等のポリエステル系樹脂；エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、ビニリデンフルオライド重合体（P V D F）、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオライド共重合体等のフッ素系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体鹼化物（E V O H）などのポリオレフィン系樹脂；ポリアセタール、ポリフェニレンスルファイド等のポリエーテル樹脂；半芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミド等のポリアミド樹脂などが挙げられる。

[0092] 本発明の薬液輸送用チューブの製造は、射出成形、押出成形などの成形方法を用いて行うことができる。また上記の成形方法を組み合わせた成形方法を採用することもできる。

[0093] [コネクター]

本発明のコネクターは、前述した本発明のポリアミド樹脂組成物を含むことを特徴とする。本発明のポリアミド樹脂組成物は耐薬液性に優れるため、前記薬液と接触するチューブ用のコネクターに好適である。その他、本発明のコネクターとしては自動車用燃料配管用のクイックコネクター等が挙げられる。

実施例

[0094] 以下、実施例および比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における各評価は、以下に示す方法に従って行った。

[0095] (極限粘度 $[\eta]$)

濃硫酸中、30℃にて、0.05, 0.1, 0.2, 0.4 g/dLの濃度の試料溶液の固有粘度 (η_{inh}) を測定し、これを濃度0に外挿した値を極限粘度 $[\eta]$ とした。

$$\eta_{inh} = [\ln(t_1/t_0)] / c$$

[式中、 η_{inh} は固有粘度 (dL/g) を表し、 t_0 は溶媒の流下時間 (秒) を表し、 t_1 は試料溶液の流下時間 (秒) を表し、 c は溶液中の試料の濃度 (g/dL) を表す。]

[0096] (融点)

ポリアミドの融点は、メトラー・トレド (株) 製の示差走査熱量分析装置「DSC822」を使用して測定した。窒素雰囲気下で、30℃から340℃へ10℃/分の速度で試料 (ポリアミド) を加熱し、340℃で2分間保持して試料を完全に融解させた後、10℃/分の速度で30℃まで冷却し30℃で2分間保持した。再び10℃/分の速度で360℃まで昇温した時に現れる融解ピークのピーク温度を融点 (℃) とし、融解ピークが複数ある場合は最も高温側の融解ピークのピーク温度を融点 (℃) とした。

[0097] (末端アミノ基含量)

ポリアミド1 gをフェノール35 mLに溶解し、そこへメタノールを2 mL混合し、試料溶液とした。チモールブルーを指示薬とし、0.01規定の塩酸水溶液を使用した滴定を実施し、ポリアミドの末端アミノ基含量 ($[N H_2]$ 、単位: μ mol/g) を測定した。

[0098] (末端カルボキシル基含量)

ポリアミド0.2 gをオークレゾール15 mLに加え、110℃に加熱して溶解させた。室温付近まで冷却後、ベンジルアルコール10 mL、オークレゾール50 mLとホルムアルデヒド50 μ Lを加えた。0.05規定のエタノール性水酸化カリウムを滴定液として、電位差滴定装置でポリアミドの

末端カルボキシル基含量（ $[\text{COOH}]$ 、単位： $\mu\text{mol/g}$ ）を測定した。

[0099]（引張破断強度および引張破断伸度）

東芝機械（株）製の射出成形機（型締力：80トン、スクリー径： $\phi 32\text{ mm}$ ）を使用し、以下の実施例および比較例のポリアミド樹脂組成物（ペレット）を用いて、ポリアミドの融点よりも $20\sim 30^\circ\text{C}$ 高いシリンダー温度で、Tランナー金型を用いて射出成形（金型温度 80°C ）を行い、ISO多目的試験片A型ダンベルを作製した。得られた試験片を用いて、ISO 527-1に準じて、オートグラフ（（株）島津製作所製）を使用して、 23°C における引張破断強度（MPa）および引張破断伸度（%）を測定した。

[0100]（耐薬液性評価）

上記と同様の方法で作製したISO多目的試験片A型ダンベルをLLC（トヨタ製スーパーロングライフクーラント（ピンク）を水で2倍希釈した水溶液）中に浸漬し、 120°C 、2000時間浸漬した後の引張破断強度および引張破断伸度をISO 527に従って測定した。浸漬前の試験片の引張破断強度および引張破断伸度に対する、浸漬後の試験片の引張破断強度および引張破断伸度の割合（保持率、%）を算出し、耐薬液性を評価した。該保持率の値が高いほど、耐薬液性に優れることを示す。

[0101] 製造例1（ポリアミド1の製造）

テレフタル酸9870.6 g（59.42モル）、1,9-ノナンジアミンと2-メチルー1,8-オクタンジアミンの混合物[50/50（モル比）]9497.4 g（60.00モル）、安息香酸142.9 g（1.17モル）、次亜リン酸ナトリウム一水和物19.5 g（原料の総質量に対して0.1質量%）および蒸留水5リットルを内容積40リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。 100°C で30分間攪拌し、2時間かけてオートクレーブ内部の温度を 220°C に昇温した。この時、オートクレーブ内部の圧力は2 MPaまで昇圧した。そのまま2時間反応を続けた後 230°C に昇温し、その後2時間、 230°C に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を2 MPaに保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を1 MPaま

で下げ、さらに1時間反応させて、極限粘度 $[\eta]$ が 0.2 dL/g のプレポリマーを得た。これをホソカワミクロン株式会社製フレークラッシャーを使って 2 mm 以下の粒径まで粉碎し、 100°C 、減圧下で12時間乾燥した後、 230°C 、 13 Pa (0.1 mmHg) にて10時間固相重合し、白色のポリアミド樹脂（ポリアミド1）を得た。ポリアミド1はテレフタル酸単位と、1,9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位（1,9-ノナンジアミン単位/2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位=50/50（モル比））とからなり、融点は 265°C 、極限粘度 $[\eta]$ は 1.30 dL/g 、末端アミノ基含量（ $[\text{NH}_2]$ ）は $15\text{ }\mu\text{mol/g}$ 、末端カルボキシル基含量（ $[\text{COOH}]$ ）は $60\text{ }\mu\text{mol/g}$ であった。

[0102] 実施例1（ポリアミド樹脂組成物の製造）

表1に示すポリアミド、カルボジイミドおよびエラストマー、並びに、フェノール系酸化防止剤を所定の質量比で予備混合した。なお、ポリアミド、カルボジイミドおよびエラストマーの混合比は表1に記載の通りであり、フェノール系酸化防止剤はポリアミド、カルボジイミドおよびエラストマーの合計100質量部に対して1質量部添加した。

得られた混合物を二軸押出成形機（（株）プラ技研製）に供給し、シリンダー温度 $300\sim 320^\circ\text{C}$ の条件下で溶融混練することによりポリアミド樹脂組成物をペレットとして得た。該ペレットを用いて各種物性評価用の試験片を作製し、前述の方法で各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0103] 実施例2、比較例1～7

ポリアミド樹脂組成物の配合を表1に示すとおり変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でポリアミド樹脂組成物を調製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0104]

[表1]

表1

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
組成 (質量部)	ポリアミド(A)	78	78	80	79	78	79	78	79	78
	モノカルボジイミド(B1)	1	1		1	2				
	脂肪族ポリカルボジイミド(B2-1)	1					1	2		
	芳香族ポリカルボジイミド(B2-2)		1						1	2
	エラストマー(C)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
評価結果	引張破断強度(MPa)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	引張破断伸度(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	耐薬液性(120℃2,000h)									
	引張破断強度保持率(%)	81	82	77	78	80	77	80	78	79
	引張破断伸度保持率(%)	126	140	22	41	45	102	68	104	73

[0105] なお、表1に示す各成分は下記のとおりである。

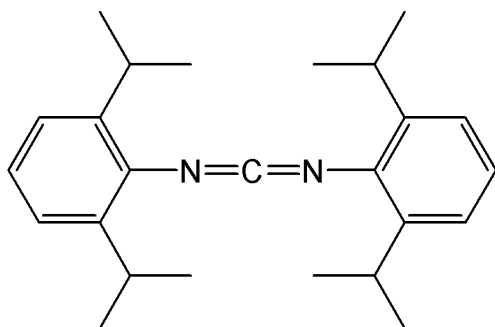
<ポリアミド(A)>

製造例1で得られたポリアミド1

<モノカルボジイミド(B1)>

下記構造で示される芳香族モノカルボジイミド(N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド)

[0106] [化6]

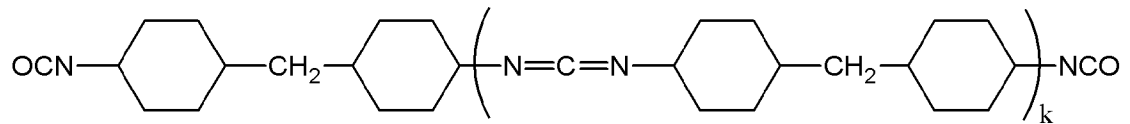


[0107] <脂肪族ポリカルボジイミド(B2-1)>

下記構造で示される脂肪族ポリカルボジイミド(分子量4,000、k=17)

[0108]

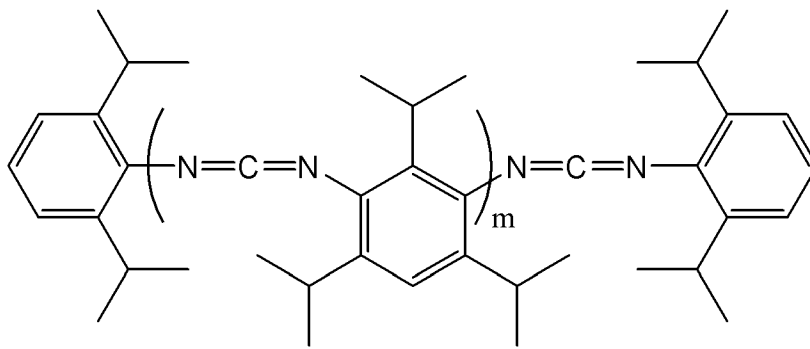
[化7]



[0109] <芳香族ポリカルボジイミド (B2-2)>

下記構造で示される芳香族ポリカルボジイミド (分子量 3,000、 $m = 11$)

[0110] [化8]



[0111] <エラストマー (C)>

エチレン-ブテン共重合体を無水マレイン酸で変性した変性重合体 (三井化学 (株) 製「タフマー」)

[0112] 表 1 に示すとおり、本発明のポリアミド樹脂組成物は高温の LLC と長時間接触させても機械的特性の変化が少なく、耐薬液性に優れることがわかる。特に、実施例 1 と比較例 4 および 5、実施例 2 と比較例 6 および 7 とを対比すると、ポリアミド樹脂組成物中のカルボジイミド基の量が多いほど耐薬液性が向上するものではなく、モノカルボジイミドとポリカルボジイミドとを併用することによって本発明の効果を奏するものであることがわかる。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明によれば、耐薬液性に優れるポリアミド樹脂組成物を提供することができる。当該ポリアミド樹脂組成物は、特に LLC などのエンジン冷却用冷媒やエアコン用冷媒、SCR システム用の還元剤溶液、オイル、燃料など各種薬液の輸送用チューブや、コネクター、インテークパイプ、ブローバイ

チューブ等に好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド（A）、モノカルボジイミド（B1）、およびポリカルボジイミド（B2）を配合してなるポリアミド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリアミド樹脂組成物中の前記モノカルボジイミド（B1）およびポリカルボジイミド（B2）の配合量が、前記ポリアミド（A）100質量部に対し0.5～25質量部である、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記モノカルボジイミド（B1）とポリカルボジイミド（B2）の質量比（B1）／（B2）が、1：0.1～1：10である、請求項1又は2に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記モノカルボジイミド（B1）が芳香族モノカルボジイミドである、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] 前記ポリカルボジイミド（B2）が芳香族ポリカルボジイミドである、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ポリカルボジイミド（B2）が脂肪族ポリカルボジイミドである、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項7] 前記ポリアミド（A）の末端アミノ基含量が5～60 μ mol/gである、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] 前記ポリアミド（A）が芳香族ジカルボン酸単位を50～100モル％含有するジカルボン酸単位と、炭素数6～13の脂肪族ジアミン単位を60～100モル％含有するジアミン単位とを含む半芳香族ポリアミドである、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] 前記半芳香族ポリアミドがさらにアミノカルボン酸単位および／またはラクタム単位を含む、請求項8に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項10] 前記芳香族ジカルボン酸単位がテレフタル酸単位および／またはナフタレンジカルボン酸単位であり、前記脂肪族ジアミン単位が1,9-ノナンジアミン単位、2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位

および1, 10-デカンジアミン単位からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項8又は9に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項11] 前記脂肪族ジアミン単位が1, 9-ノナンジアミン単位および／または2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位である、請求項10に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項12] さらに、エラストマー(C)を配合してなる、請求項1～11のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項13] 前記エラストマー(C)が α -オレフィン系共重合体、(エチレンおよび／またはプロピレン)／(α , β -不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸エステル)系共重合体、アイオノマー、芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体、並びにこれらをカルボキシ基および／または酸無水物基を有する不飽和化合物で変性した重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項12に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項14] 前記ポリアミド(A)、モノカルボジイミド(B1)、およびポリカルボジイミド(B2)を含む混合物を熔融混練する工程を有する、請求項1～13のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項15] 請求項1～13のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物により構成された層を少なくとも1層有する薬液輸送用チューブ。

[請求項16] 前記薬液輸送用チューブが前記ポリアミド樹脂組成物により構成された単層チューブ、または前記ポリアミド樹脂組成物により構成された層を少なくとも最内層に有する多層チューブである、請求項15に記載の薬液輸送用チューブ。

[請求項17] 前記薬液がエンジン冷却用冷媒、エアコン用冷媒、および、選択触媒還元システム用還元剤溶液からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項15又は16に記載の薬液輸送用チューブ。

[請求項18] 請求項1～13のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物を含

むコネクター。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/00(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C08L79/00(2006.01)i, F16L11/06(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)

C08L77/00, C08K5/29, C08L21/00, C08L79/00, F16L11/06

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CApus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2007/0066727 A1 (RASCHIG GmbH), 22 May 2007 (22.05.2007), claims; paragraphs [0019], [0021] to [0025] & EP 1767572 A1 & DE 502006005768 D	1-5, 7 1-18
Y A	JP 2013-040346 A (Kuraray Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), claims; paragraphs [0034] to [0040] & US 2009/0098325 A1 claims; paragraphs [0054] to [0060] & EP 1860134 A1 & KR 10-2007-0119646 A & CN 101175791 A	8-11, 14 1-7, 12-13, 15-18

☒ 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
06 March 2017 (06.03.17)

Date of mailing of the international search report
14 March 2017 (14.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088062

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-035731 A (Toray Industries, Inc.), 19 February 2009 (19.02.2009), claims; paragraph [0065] & US 7303822 B1 claims; column 15, line 49 to column 16, line 34 & EP 1262526 A1	15-18 1-14
Y A	JP 2001-302910 A (Toray Industries, Inc.), 31 October 2001 (31.10.2001), claims; paragraph [0053] (Family: none)	15-18 1-14
X A	JP 63-179961 A (The Dow Chemical Co.), 23 July 1988 (23.07.1988), claims; page 7, column 26, line 11 to page 8, column 27, line 4; examples 1 to 4 & US 4772649 A claims; column 7, lines 50 to 65; examples 1 to 4 & EP 271914 A2 & KR 10-1991-0000944 B1	1-2, 4-5 3, 6-18
Y	JP 2011-038607 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; paragraphs [0010], [0014] to [0020], [0030], [0033]; example 1 (Family: none)	1-18
Y A	JP 2014-012771 A (Kuraray Co., Ltd.), 23 January 2014 (23.01.2014), claims; paragraphs [0029] to [0032] (Family: none)	12-13 1-11, 14-18
A	JP 2012-136579 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 19 July 2012 (19.07.2012), (Family: none)	1-18
A	JP 2000-281887 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 10 October 2000 (10.10.2000), (Family: none)	1-18
A	JP 2014-037465 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 February 2014 (27.02.2014), & US 2015/0210852 A1 & EP 2886608 A1 & KR 10-2015-0044884 A & CN 104583321 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L77/00(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C08L79/00(2006.01)i,
F16L11/06(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 (IPC))

Int.Cl. C08L77/00, C08K5/29, C08L21/00, C08L79/00, F16L11/06

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

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 Y	US 2007/0066727 A1 (RASCHIG GmbH) 2007.05.22, Claims、段落 [0019]、段落[0021]-[0025] & EP 1767572 A1 & DE 502006005768 D	1-5, 7 1-18
Y A	JP 2013-040346 A (株式会社クラレ) 2013.02.28, [特許請求の範囲]、 段落[0034]-[0040] & US 2009/0098325 A1 Claims、段落[0054]-[0060] & EP 1860134 A1 & KR 10-2007-0119646 A & CN 101175791 A	8-11, 14 1-7, 12-13, 15 -18

☒ 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

06.03.2017

国際調査報告の発送日

14.03.2017

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)

岸 智之

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

7884

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
Y A	JP 2009-035731 A (東レ株式会社) 2009.02.19, [特許請求の範囲]、 段落[0065] & US 7303822 B1 Claims、第15欄第49行-第16欄第34 行 & EP 1262526 A1	15-18 1-14
Y A	JP 2001-302910 A (東レ株式会社) 2001.10.31, [特許請求の範囲]、 段落[0053] (ファミリーなし)	15-18 1-14
X A	JP 63-179961 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 1988.07.23, 特 許請求の範囲、第7頁第26欄第11行-第8頁第27欄第4行、実施 例1-4 & US 4772649 A Claims、第7欄第50行-同欄第65行、EXAMPLES 1-4 & EP 271914 A2 & KR 10-1991-0000944 B1	1-2, 4-5 3, 6-18
Y	JP 2011-038607 A (横浜ゴム株式会社) 2011.02.24, [特許請求の範 囲]、段落[0010]、段落[0014]-[0020]、段落[0030]、段落[0033]、 実施例1 (ファミリーなし)	1-18
Y A	JP 2014-012771 A (株式会社クラレ) 2014.01.23, [特許請求の範囲]、 段落[0029]-[0032] (ファミリーなし)	12-13 1-11, 14-18
A	JP 2012-136579 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2012.07.19, (ファミリ ーなし)	1-18
A	JP 2000-281887 A (東レ・デュポン株式会社) 2000.10.10, (ファミ リーなし)	1-18
A	JP 2014-037465 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2014.02.27, & US 2015/0210852 A1 & EP 2886608 A1 & KR 10-2015-0044884 A & CN 104583321 A	1-18