

(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8月3日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/131008 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 77/00 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002470
- (22) 国際出願日: 2017年1月25日(25.01.2017)
- (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 2016-015382 2016年1月29日(29.01.2016) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉村 信宏(YOSHIMURA Nobuhiro); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 岩村 和樹(IWAMURA Kazuki); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 福本 雄平(FUKUMOTO Yuhei); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (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: HEAT-RESISTANT POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 耐熱性ポリアミド樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention provides a polyamide resin composition that exhibits a stable heat aging resistance even under a high-temperature environment of about 200°C, that also possesses superior mechanical strength, and that is easily manufactured. The polyamide resin composition is characterized in that 0.1-10 parts by mass of a metal salt of acetic acid is contained therein with respect to 100 parts by mass of the polyamide resin, and that the metal of the metal salt is at least one type of metal selected from alkaline metals, alkaline earth metals, and transition metals of the VB group, the VIB group, the VIIB group, and the VIIIB group in the periodic table.

(57) 要約: 本発明は、200°C程度の高温環境下でも安定した耐熱老化性を発現でき、また、機械的強度にも優れ、製造が容易なポリアミド樹脂組成物を提供するものであり、該ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、酢酸の金属塩を0.1~10質量部含有し、前記金属塩の金属がアルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表のVB族、VIB族、VIIB族、VIIIB族の遷移金属から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。



WO 2017/131008 A1

## 明 細 書

発明の名称：耐熱性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し、詳しくは耐熱老化性に優れたポリアミド樹脂組成物に関する。

### 従来技術

[0002] ポリアミド樹脂は、機械的特性を始めとして、耐薬品性及び成形加工性などに優れた特性を有するため、従来より自動車部品、電気電子部品、工業機械部品などの各種部品に広く利用されている。ポリアミド樹脂は、比較的耐熱老化性に優れる部類の樹脂ではあるが、熱及び光の作用による劣化は不可避であり、耐熱老化性向上法として、ハロゲン化銅、ハロゲン化カリウム、オキサゾール化合物などを熱安定剤として添加する方法が古くから知られている（例えば、特許文献1）。

[0003] これらの技術により、ポリアミド樹脂は、自動車部品や電気、電子部品の分野において、140℃程度の高温環境下に曝される用途の部品に用いられている。

しかしながら、例えば自動車のエンジンルームに関して、近年、エンジン出力の増加、部品の高密度化などに伴い、エンジンルーム内の環境温度が高くなり、これまでにない耐熱老化性が求められるようになってきている。

[0004] これに対して、ポリアミドに微粒元素鉄を配合する方法（特許文献2）、ポリアミドに微粒分散化金属粉末を配合する方法（特許文献3）、融点が異なる2種類のポリアミド混合物に銅化合物と酸化鉄を配合する方法（特許文献4）、沃化銅と沃化カリウムなどの熱安定剤と四三酸化鉄（酸化鉄（II）を含む）などの複合酸化物とを配合する方法（特許文献5）などが提案され、200℃程度の高温環境下でも耐熱老化性に優れているとされている。

しかしながら、特許文献2や特許文献3の方法では、組成物の製造中に発火する危険性があり製造が容易でなく、特許文献4の方法では、非常に限定

された組成でしか効果が発現しない欠点があり、特許文献5の方法では、耐熱老化性や機械的強度の安定性が劣ることがあり、それぞれ改善の余地があるのが現状である。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0005] 特許文献1：特公平7-47690号公報  
特許文献2：特表2006-528260号公報  
特許文献3：特表2008-527127号公報  
特許文献4：特表2008-527129号公報  
特許文献5：特開2010-270318号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、200℃程度の高温環境下でも安定した耐熱老化性を発現でき、また、機械的強度にも優れ、製造が容易なポリアミド樹脂組成物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

- [0007] 本発明者等は上述の問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

即ち本発明は、以下の通りである。

[1] ポリアミド樹脂100質量部に対して、酢酸の金属塩を0.1～10質量部含有し、前記金属塩の金属がアルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表のVB族、VIB族、VIIIB族、VIIIIB族の遷移金属から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

[2] 前記酢酸の金属塩が、酢酸リチウム、酢酸カルシウム、酢酸ナトリウム、及び酢酸鉄から選ばれる少なくとも1種である[1]に記載のポリアミド樹脂組成物。

[3] 前記ポリアミド樹脂組成物を射出成形して得られる成形品の200

℃、1000時間の熱処理後の引張強度保持率が80%以上である[1]または[2]に記載のポリアミド樹脂組成物。

### 発明の効果

[0008] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、高温(200℃以上)環境下に長期間曝される場合でも、機械的特性の低下が小さく、高い耐熱老化性が要求される自動車、電気電子部品用として利用可能なポリアミド樹脂組成物である。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下に本発明を具体的に説明する。

本発明におけるポリアミド樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、環状ラクタムの開環重合体、アミノカルボン酸の重縮合体、二塩基酸とジアミンとの重縮合体、これらの共重合体などが挙げられ、具体的にはポリカプロアミド(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セバカミド(ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ポリアミド612)、ポリ- $\epsilon$ -ラウリルラクタム(ポリアミド12)、ポリ-11-アミノウンデカン酸(ポリアミド11)等の脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジパミド)(ポリアミドMXD6)、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(ヘキサメチレンイソフタルアミド)(ポリアミド6I)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド)(ポリアミド9T)、ポリ(テトラメチレンイソフタルアミド)(ポリアミド4I)などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。特に本発明に好適なポリアミドとしてはポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド6/66共重合体、ポリアミド66/6T共重合体、ポリアミド6T/12共重合体、ポリアミド6T/11共重合体、ポリアミド6T/6I共重合体、ポリアミド6T/6I/12共重合体、ポリアミド6T/610共重合体、ポリアミド6T/6I/6共重合体を挙げることができる。

[0010] このようなポリアミド樹脂の分子量は特に制限はないが、98%(98質

量%) 硫酸中、濃度 1 質量%、25℃で測定する相対粘度が 1.7~4.5 のポリアミド樹脂を使用することが好ましい。ポリアミド樹脂の相対粘度は、より好ましくは、2.0~4.0、さらに好ましくは 2.0~3.5 である。

[0011] 本発明における酢酸の金属塩の金属は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表のVB族、VIB族、VIIB族、VIIIB族の遷移金属から選ばれる少なくとも1種である。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウムなどが挙げられる。周期表のVB族、VIB族、VIIB族、VIIIB族の遷移金属としては、バナジウム、クロム、マンガン、鉄などが挙げられる。具体的な化合物では、酢酸リチウム、酢酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸鉄などが挙げられる。酢酸鉄は酢酸鉄(II)が好ましい。

前記金属は、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属であることがより好ましい。具体的な化合物では、酢酸リチウム、酢酸カルシウム、酢酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種が好ましく、酢酸リチウム、酢酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0012] 本発明において、酢酸の金属塩の含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.1~10質量部、好ましくは0.1~5質量部、より好ましくは、0.5~3質量部である。0.1質量部未満では、耐熱老化性の発現効果がほとんどなく、10質量部を超えても耐熱老化性の発現効果がそれ以上に増大することはない。前記酢酸の金属塩は、10質量部以下であれば、金属粒子や金属酸化物粒子などとは異なり機械的特性への悪影響は少なく、特にガラス繊維強化組成物においてもガラス繊維の破損を抑制できるため、機械的特性を低下させることはほとんどない。

本発明における前記酢酸の金属塩の耐熱老化性向上効果が発現する理由については不明であるが、前記酢酸の金属塩がポリアミド樹脂の表層付近で、

酸素の捕捉効果があり、ポリアミド樹脂の酸化劣化を抑制できるためではないかと考えられる。

[0013] 本発明の樹脂組成物には、前記の酢酸の金属塩以外に、公知の熱安定剤も併用して使用することができる。

[0014] 本発明で用いることができる銅化合物としては、酢酸銅、沃化銅、臭化銅、塩化銅、フッ化銅、ラウリン酸銅、ステアリン酸銅等を挙げることができる。これらの銅化合物は単独で用いても良く、また併用しても良い。酢酸銅、沃化銅、臭化銅、塩化銅が好ましく、臭化第二銅が特に好ましく使用される。銅化合物の添加量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、銅化合物中の銅として0.0001～1質量部であることが好ましい。0.0001質量部未満では、高温雰囲気かつ紫外線照射下のより厳しい環境下における変色防止効果が不十分であり、1質量部より多いと、前記の厳しい環境下における変色防止の効果が頭打ちになり、さらには金型や押出し機や成形機のスクリー、シリンダー等を腐蝕する等の問題を発生する懸念がある。より好ましい添加量は、0.0005～1質量部であり、さらに好ましい添加量は、0.0005～0.03質量部であり、特に好ましい添加量は、0.0005～0.02質量部である。

[0015] また、銅化合物を添加する場合には、沃化カリウム、臭化カリウム等のハロゲン化アルカリ金属化合物を併用することが好ましい。併用により、銅の析出を防止することができる。銅化合物の添加方法としては、ポリアミド樹脂の製造の任意の段階において添加しても良く、その添加方法は限定されない。例えば、ポリアミドの原料塩水溶液に添加する方法、溶融重合の途中で溶融ポリアミド中に注入添加する方法、重合を終了して造粒したポリアミドペレットと該銅化合物の粉体またはマスターバッチをブレンドした後に押出し機や成形機等を用いて溶融混練する方法等のいずれであっても良い。

[0016] さらに、本発明においては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤などの酸化防止剤、光安定剤といった補助安定剤を配合することができる。

[0017] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、公知の化合物が使用可能である。これらの化合物は単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。このようなヒンダードフェノール系酸化防止剤の中でも、2官能以上のフェノールが好ましく、トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(IRGANOX 245)などのセミヒンダードタイプが変色しにくさの点で好ましい。

[0018] ヒンダードフェノール系酸化防止剤を配合する場合、その配合量(含有量)は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.05~3質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~2質量部である。0.05質量部未満では、熱変色防止効果が不十分であり、一方、3質量部を超えると、効果が飽和に達したり、成形品表面へのブルーミングが生じることがある。

[0019] リン系酸化防止剤としては、無機系及び有機系のリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種である。無機リン系酸化防止剤としては、次亜リン酸ナトリウムなどの次亜リン酸塩、亜リン酸塩などが挙げられる。

有機リン系酸化防止剤としては、ホスファイト系の市販されている有機リン系酸化防止剤を用いることができるが、熱分解でリン酸を生成しない有機系リン含有化合物が好ましい。かかる有機系リン含有化合物としては、公知の化合物が使用可能である。

[0020] リン系酸化防止剤を配合する場合、その配合量(含有量)は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.05~3質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~2質量部である。0.05質量部未満では、熱変色防止効果が不十分であり、一方、3質量部を超えると、成形品にフラッシュが生じることがある。

本発明では、無機系及び有機系のリン系酸化防止剤を併用すると、酸化防止剤の配合量を少なくすることができるので好ましい。

[0021] 本発明で用いることができるアミン系酸化防止剤としては、公知の化合物が使用可能である。また、第2級アリアルアミンもアミン系酸化防止剤とし

て挙げることができる。第2級アリアルアミンとは、窒素原子に化学結合した炭素ラジカル2個を含有するアミン化合物であって、少なくとも1つ、好ましくは両方の炭素ラジカルが芳香族である、アミン化合物を意味する。

[0022] アミン系酸化防止剤を配合する場合、その配合量（含有量）は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.05～3質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～2質量部である。0.05質量部未満では、熱変色防止効果が不十分であり、一方、3質量部を超えると、効果が飽和に達したり、成形品表面へのブルーミングが生じることがある。

[0023] 本発明において用いることができる硫黄系酸化防止剤としては、公知の化合物が使用可能である。

[0024] 硫黄系酸化防止剤を配合する場合、その配合量（含有量）は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.05～3質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～2質量部である。0.05質量部未満では、熱変色防止効果が不十分であり、一方、3質量部を超えると、効果が飽和に達したり、成形品表面へのブルーミングが生じることがある。

[0025] 本発明において用いることができる光安定剤は、1種または複数種のヒンダードアミン型光安定剤（HALS）であることが好ましい。

好ましくは、HALSは、置換ピペリジン化合物から誘導される化合物、特にアルキル置換ピペリジニルまたはピペラジノン化合物、およびアルコキシ置換ピペリジニル化合物から誘導される化合物である。かかる化合物としては、公知の化合物が使用可能である。

[0026] 本発明においては、第2級アリアルアミンとHALSとの混合物を使用することができる。好ましい実施形態は、少なくとも1つが第2級アリアルアミンから選択され、少なくとも1つがHALSの群から選択される、少なくとも2種類の補助安定剤を含む。補助安定剤混合物を配合する場合、その全配合量（全含有量）は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.5～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～3質量部である。0.5質量部未満では、耐熱老化性を向上する効果が不足し、一方、10質

量部を超えると効果が飽和したり、成形品表面へブルーミングすることがある。

[0027] 本発明においては、さらに、充填材を添加することにより強度、剛性、耐熱性などを大幅に向上させることができる。このような充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウイスカ、ワラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどが挙げられ、なかでもチョップドストランドタイプのガラス繊維が好ましく用いられる。

これらを配合する場合、その配合量（含有量）は、熱可塑性樹脂100質量部に対して5～140質量部が好ましく、特に好ましくは5～100質量部である。

[0028] また、本発明のポリアミド樹脂組成物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で紫外線吸収剤（例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤、核剤、可塑剤、帯電防止剤、および染料・顔料を含む着色剤などの通常の添加剤の1種以上をポリアミド樹脂100質量部に対して5質量部程度まで添加することができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、上記で説明した各成分を含有することが可能であるが、上記充填材を除いた組成物において、ポリアミド樹脂と酢酸の金属塩の合計で90質量%以上を占めることが好ましく、95質量%以上を占めることがより好ましい。

[0029] 本発明における前記酢酸の金属塩及び他の添加剤をポリアミド樹脂に含有させる方法は、特に制限されるものではなく、任意の方法で行われる。例えば全成分を予備混合した後、押出機やニーダ中で混練する方法や、予め任意の数成分を押出機やニーダ中で混練して得たペレットに、更に他の成分を混練配合する方法などが挙げられる。

[0030] 本発明のポリアミド樹脂組成物を射出成形して得られる成形品の200℃

、1000時間の熱処理後の引張強度保持率は、80%以上とすることができる。前記成形品は、下記実施例の項に記載に準じて成形された試験片であり、前記熱処理は、下記実施例の項に記載の手順で行う処理である。引張強度保持率は、熱処理前の試験片の引張強度に対する熱処理後の引張強度の保持率である。引張強度保持率は、85%以上であることがより好ましい。

[0031] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、射出成形、押出成形、熱成形、圧縮成形、または、ブロー成形、ダイスライド成形などに代表された、いわゆる中空工法などにより成形体とすることができる。また、それら成形体を二次加工、例えば振動溶着、熱板溶着、超音波溶着などを含む溶着工法など、によっても成形体とすることができる。好ましくは、射出成形またはブロー成形体であり、その二次加工による成形体である。

[0032] 本発明のポリアミド樹脂組成物の成形体の用途例としては、自動車、車両分野では、例えば、シリンダー・ヘッド・カバー、エンジン・カバー、インタークーラー用のハウジング、バルブ、エンドキャップ、キャスト、トロリー部品など、さらに、吸気管（エア・ダクト）、特に吸気マニホールドなどの吸気系部品、コネクタ、歯車、ファン・ホイール、冷却材貯蔵コンテナ、熱交換器用のハウジングもしくはハウジング部材、ラジエーター、サーモスタット、クーラント及び送水ポンプ、ヒーター、締結エレメント、油受皿、マフラーなどの排気システムおよび触媒コンバータ用ハウジング、タイミングチェーンベルトフロントカバー、ギアボックス、ベアリング、ガソリンキャップ、座席部品、ヘッドレスト、ドアハンドル、ワイパー部品などが挙げられる。

[0033] 電気／電子機器分野では、例えば回路基板の部品、ハウジング、フィルム、コンダクター、スイッチ、ターミナル・ストリップ、リレー、レジスタ、コンデンサ、コイル、ランプ、ダイオード、LED、トランジスタ、コネクタ、コントローラー、メモリ、ボルト、コイルボビン、プラグ、プラグ部品、メカトロニクス部品、調理用機器、洗濯機、冷蔵庫、エアコンなどの家電機器部品、センサーなどが挙げられる。

生活関連、家具建材関連分野では、例えば車椅子、ベビーカー部品、椅子脚、肘掛け、手摺り、窓枠、ドアノブ、などのための部品などが挙げられる。

## 実施例

[0034] 以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例に記載された測定値は、以下の方法によった。

[0035] (1) 使用原料

- ・ ポリアミド6 : 相対粘度  $RV = 2.7$ 、集盛社製 TP-4208
- ・ ポリアミド6T / 12 : 相対粘度  $RV = 2.7$  東洋紡社製 (6T / 12 = 65 / 35 (モル比))
- ・ 酢酸ナトリウム : 和光純薬社製
- ・ 酢酸リチウム : 和光純薬社製
- ・ 酢酸カルシウム : 和光純薬社製
- ・ 酢酸鉄 (II) : 和光純薬社製
- ・ 酢酸アルミニウム : 和光純薬社製
- ・ 塩化鉄 (II) : 和光純薬社製 純度 99.0%
- ・ フタロシアニン鉄 (II) : 和光純薬社製 純度 99.0%
- ・ 酸化鉄 (II) : 和光純薬社製
- ・ 酸化鉄 (III) : 和光純薬社製
- ・ フェノール系酸化防止剤 : イルガノックス245 BASF社製
- ・ 臭化第二銅 (銅系安定剤) : 和光純薬社製 純度 99.0%
- ・ ガラスファイバー : 日本電気硝子社製 T-275H

[0036] (2) 試験方法

・ 引張強度、引張破断伸度 : 射出成形機・東芝機械社 IS-100 を用い、シリンダー 280°C (ポリアミド6T / 12 を用いた場合は 320°C) に設定し、金型温度 90°C の条件で ISO 527-1, 2 に従って成形品を得た後、ISO 527-1, 2 に準じて測定した。

[0037] ・熱老化試験：ISO 2578に詳述される手順に従って、再循環エアオープン（ナガノ科学機械製作所製 熱風循環式乾燥機 NH-401S）において試験片を熱処理した。200℃環境下で所定の試験時間（500時間、1000時間）で、試験片をオープンから取り出し、室温に冷却し、試験の準備ができるまで、アルミニウム裏張りバッグ内に密閉した。次いで、ISO 527-1, 2に従って、引張強度、引張破断伸度を測定した。3つの試験片から得られた平均値を採用した。

[0038] 引張強度および引張破断伸度の保持率は、熱処理なしの初期の値を100%としたときの500時間、1000時間熱処理した後の保持率である。

[0039] [実施例1～7、比較例1～7]

実施例及び比較例として記載した樹脂組成物は、上記の原材料を、それぞれ二軸押出機（コペリオン社製STS35）を用いて、表1に記載の割合（質量割合）で配合し、溶融混練してペレット（直径約2.5mm×長さ約2.5mm）を得た。得られたペレットは熱風循環式乾燥機にて100℃×4時間以上乾燥した後に使用した。評価結果を表1に示す。

[0040]

[表1]

	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
組成 (質量部)														
PA6	69.6	67	69	69	69		67	69.95	67	67	67	69	70	69
PA6T/12						68								
酢酸ナトリウム	0.4	3				2	3							
酢酸リチウム			1											
酢酸カルシウム				1				0.05						
酢酸鉄					1									
酢酸アルミニウム														1
塩化鉄 (II)										3				
フタロシアニン鉄 (II)											1			
酸化鉄 (II)									3					
酸化鉄 (III)										3				
フェノール系酸化防止剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
銅系安定剤	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ガラスファイバー	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
初期 (熱処理無し)														
引張強度 (MPa)	184	168	168	168	166	185	167	168	145	145	170	170	170	166
引張破断伸度 (%)	2.8	2.3	2.4	2.5	2.5	2.8	2.4	2.5	2.0	2.0	2.2	2.8	2.8	2.6
200°C×500時間熱処理後														
引張強度 (MPa)	165	162	155	155	145	175	160	128	112	109	126	124	138	128
引張破断伸度 (%)	2.4	2.3	2.1	2.1	1.8	2.5	2.3	1.2	1.0	0.9	1.1	1.4	1.2	1.2
引張強度保持率 (%)	97	96	92	92	87	95	96	76	77	75	74	73	81	76
引張破断伸度保持率 (%)	96	100	88	84	72	89	96	48	50	45	50	50	43	48
200°C×1000時間熱処理後														
引張強度 (MPa)	162	158	150	145	140	165	155	111	94	91	102	116	110	111
引張破断伸度 (%)	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8	2.2	2.0	0.8	0.6	0.6	0.7	1.1	0.8	0.8
引張強度保持率 (%)	95	94	89	86	84	89	93	66	65	63	60	68	65	66
引張破断伸度保持率 (%)	88	91	83	76	72	79	83	32	30	30	32	38	29	32
組成物特性														

[0041] 実施例1～7は、初期 (熱処理前) の引張強度、引張破断伸度も高く、200°C×500時間、1000時間熱処理後の引張強度保持率はいずれも80%以上の高い値を示しており、引張破断伸度保持率はいずれも70%以上の高い値を示している。

比較例6は、フェノール系酸化防止剤及び臭化第二銅のみを添加した場合

であるが、200℃×500時間、1000時間後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率が大幅に低下している。

比較例1は酢酸金属塩の添加量が少ない場合であるが、200℃×500時間、1000時間後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率が大幅に低下している。

比較例2、3、4、5、7はそれぞれ、酸化鉄(II)、酸化鉄(III)、塩化鉄(II)、フタロシアニン鉄(II)、酢酸アルミニウムを添加した場合であるが、200℃×500時間、1000時間後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率が大幅に低下している。

### 産業上の利用可能性

[0042] 本発明によれば、ポリアミド樹脂に200℃程度の高温環境下での耐熱老化性を簡便に安定的に向上させることができるため、本発明によって得られたポリアミド樹脂成物は、200℃の環境に曝される可能性がある、自動車、電気・電子製品の部品用として利用が可能である。

## 請求の範囲

- [請求項1]           ポリアミド樹脂100質量部に対して、酢酸の金属塩を0.1～10質量部含有し、前記金属塩の金属がアルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表のVB族、VIB族、VIIB族、VIIIB族の遷移金属から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。
- [請求項2]           前記酢酸の金属塩が、酢酸リチウム、酢酸カルシウム、酢酸ナトリウム、及び酢酸鉄から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3]           前記ポリアミド樹脂組成物を射出成形して得られる成形品の200℃、1000時間の熱処理後の引張強度保持率が80%以上である請求項1または2に記載のポリアミド樹脂組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/002470

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08L77/00(2006.01) i, C08K5/098(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)  
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/145497 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims; paragraphs [0082] to [0159]; tables 1 to 10 & US 2013/0065005 A1 claims; paragraphs [0136] to [0240]; tables 1 to 10 & EP 2573139 A1	1-3

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 March 2017 (29.03.17)	Date of mailing of the international search report 11 April 2017 (11.04.17)
---	--

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/JP2017/002470

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/034624 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 March 2014 (06.03.2014), claims; paragraphs [0123] to [0211]; tables 1 to 10 & US 2015/0225541 A1 claims; paragraphs [0213] to [0355]; tables 1 to 10 & EP 2891684 A1	1-3
X	JP 54-034361 A (Allied Chemical Corp.), 13 March 1979 (13.03.1979), claims; page 5, upper left column, line 5 to page 10, upper left column, line 15; tables I to VI & US 4160790 A claims; column 2, line 34 to column 4, line 60; tables 1 to 3 & EP 52796 A1	1-3
X	JP 2012-224844 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; paragraphs [0068] to [0089]; tables 1 to 2 (Family: none)	1-3
X	WO 2011/145498 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims; paragraphs [0076] to [0154]; tables 1 to 7 & US 2013/0065004 A1 claims; paragraphs [0121] to [0228]; tables 1 to 7 & EP 2573140 A1	1-3
X	JP 59-091147 A (Teijin Ltd.), 25 May 1984 (25.05.1984), claims; page 5, upper right column, line 17 to page 7, upper right column, line 4; tables 1 to 2 (Family: none)	1-3
X	JP 2001-200123 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 24 July 2001 (24.07.2001), claims; paragraphs [0055] to [0079]; table 1 (Family: none)	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002470

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-022923 A (BASF AG.), 06 February 1984 (06.02.1984), entire text & US 4590242 A entire text & EP 99058 A1	1-3
A	WO 2007/139200 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 December 2007 (06.12.2007), entire text & US 2009/0239013 A1 entire text & EP 2025718 A1	1-3
A	WO 2012/090797 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 05 July 2012 (05.07.2012), entire text & US 2013/0303367 A1 entire text & EP 2660292 A1	1-3
A	WO 2012/115171 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text & US 2013/0331481 A1 entire text & EP 2679635 A1	1-3

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, C08K5/098(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. C08L1/00 - 101/14, C08K3/00 - 13/08

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)

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	WO 2011/145497 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2011.11.24, 請求の範囲, 段落 [0082] - [0159], [表1] - [表10] & US 2013/0065005 A1, 特許請求の範囲, 段落 [0136] - [0240], TABLE 1 - TABLE 10 & EP 2573139 A1	1-3

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

29.03.2017

国際調査報告の発送日

11.04.2017

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)

安田 周史

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5579

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
X	WO 2014/034624 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2014. 03. 06, 請求の範囲, 段落 [0 1 2 3] - [0 2 1 1], [表 1] - [表 1 0] & US 2015/0225541 A1, 特許請求の範囲, 段落 [0 2 1 3] - [0 3 5 5], TABLE 1 - TABLE 1 0 & EP 2891684 A1	1-3
X	JP 54-034361 A (アライド・ケミカル・コーポレーション) 1979. 03. 13, 特許請求の範囲, 第 5 頁左上欄第 5 行 - 第 1 0 頁左上欄第 1 5 行, 表 I - 表 V I & US 4160790 A, 特許請求の範囲, 第 2 欄第 3 4 行 - 第 4 欄第 6 0 行, TABLE 1 - TABLE 3 & EP 52796 A1	1-3
X	JP 2012-224844 A (日本合成化学工業株式会社) 2012. 11. 15, 特許請求の範囲, 段落 [0 0 6 8] - [0 0 8 9], [表 1] - [表 2] (ファミリーなし)	1-3
X	WO 2011/145498 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2011. 11. 24, 請求の範囲, 段落 [0 0 7 6] - [0 1 5 4], [表 1] - [表 7] & US 2013/0065004 A1, 特許請求の範囲, 段落 [0 1 2 1] - [0 2 2 8], TABLE 1 - TABLE 7 & EP 2573140 A1	1-3
X	JP 59-091147 A (帝人株式会社) 1984. 05. 25, 特許請求の範囲, 第 5 頁右上欄第 1 7 行 - 第 7 頁右上欄第 4 行, 第 1 表 - 第 2 表 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 2001-200123 A (日本合成化学工業株式会社) 2001. 07. 24, 特許請求の範囲, 段落 [0 0 5 5] - [0 0 7 9], [表 1] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 59-022923 A (バスフ アクチェンゲゼルシャフト) 1984. 02. 06, 全文 & US 4590242 A, 全文 & EP 99058 A1	1-3
A	WO 2007/139200 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2007. 12. 06, 全文 & US 2009/0239013 A1, 全文 & EP 2025718 A1	1-3
A	WO 2012/090797 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2012. 07. 05, 全文 & US 2013/0303367 A1, 全文 & EP 2660292 A1	1-3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/115171 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2012. 08. 30, 全文 & US 2013/0331481 A1, 全文 & EP 2679635 A1	1-3