

(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
2014 年 12 月 24 日(24.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/203606 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) *C08L 101/06* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060850
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 16 日(16.04.2014)
- (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 2013-129862 2013 年 6 月 20 日(20.06.2013) JP
- (71) 出願人: 旭化成ケミカルズ株式会社(ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 河村 知世(KAWAMURA, Tomoyo); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP). 佐久間 照章(SAKUMA, Teruaki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP). 寺田 和範(TERADA, Kazunori); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6 - 1 〇 - 1 六

本木ヒルズ森タワー 2 3 階 T M I 総合法律事務所 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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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 AND MOLDING

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物及び成形体

(57) Abstract: This polyamide resin composition comprises: (A) a polyamide resin; (B) glass fibers having a carboxylic anhydride-containing unsaturated vinyl monomer compound on at least a portion of the surface; and (C) a copolymer containing a carboxylic anhydride-containing unsaturated vinyl monomer and for which the glass transition temperature (T_g) exceeds 0°C.

(57) 要約: 本発明のポリアミド樹脂組成物は、(A) ポリアミド樹脂と、表面の少なくとも一部にカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を有する (B) ガラス繊維と、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度 T_g が 0°C を超える (C) 共重合体と、を含有する。



WO 2014/203606 A1

明 細 書

発明の名称：ポリアミド樹脂組成物及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド樹脂組成物及び成形体に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、ガラス繊維で強化されたポリアミド樹脂は、強度、耐熱性、耐薬品性、比重などに優れるため、金属代替材料として、自動車の機構部品等に使われている。特に、エンジン周辺の部材には、高温環境下での強度、振動疲労特性などが要求されることから、強化ポリアミド樹脂組成物が適しており、種々のポリアミド樹脂のガラス繊維強化組成物が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

[0003] しかし、金属代替材料による自動車部品の軽量化が進むにつれ、近年、そのような部品への性能の要求の高度化が進んでいる。とりわけ、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂を自動車の構造部材に適用するため、長期信頼性が求められている。特にエンジン周辺部品への適用に際し、耐振動疲労特性の向上の要求が高まっている。

[0004] これらの要求に応えるため、例えば、エチレン系アイオノマー樹脂を含有するガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

[0005] 一方で、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含む共重合体を、耐衝撃改良剤として用いる技術が開示されている（例えば、特許文献4参照）。特許文献4では、エチレン／エチルアクリレート／無水マレイン酸三元共重合体を含有するガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物が開示されている。

[0006] さらに、溶着した際の溶着部の強度向上を目的とした、ポリ無水マレイン酸を含有するガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献5参照）。

[0007] また、リサイクルナイロンの物性向上を目的として、無水マレイン酸およ

びオレフィンから重合されるポリマーを含むポリアミド樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2000-319505号公報
特許文献2：特開2010-269995号公報
特許文献3：特開2007-112877号公報
特許文献4：特開平10-67931号公報
特許文献5：特開平10-204286号公報
特許文献6：特表2014-503003号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献1～6に記載の技術では、高い水準で要求されている耐振動疲労特性を発揮するポリアミド樹脂組成物を得ることができていない。
- [0010] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、耐久性、とりわけ耐振動疲労特性に優れたポリアミド樹脂組成物及びその成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、（A）ポリアミド樹脂と、特定の（B）ガラス繊維及び（C）共重合体を含むポリアミド樹脂組成物及びその成形体が上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0012] すなわち本発明は下記のとおりである。

[1]

（A）ポリアミド樹脂と、

表面の少なくとも一部にカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合

物を有する（Ｂ）ガラス繊維と、

カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度 T_g が 0°C を超える（Ｃ）共重合体と、

を含有する、ポリアミド樹脂組成物。

[2]

前記ポリアミド樹脂組成物中において、ポリアミド樹脂と（Ｂ）ガラス繊維との界面にグラフト化ポリアミド樹脂が存在し、当該グラフト化ポリアミド樹脂量が（Ｂ）ガラス繊維 100 質量部に対して 0.15～2 質量部である、[1] に記載のポリアミド樹脂組成物。

[3]

23°C における引張強度に対し、 80°C における引張強度が 70 % 以上である、[1] 又は [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中におけるポリアミド樹脂が、カルボキシル末端量／アミノ末端量 ≥ 1 を満たす、[1] ～ [3] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[5]

前記（Ｂ）ガラス繊維が、前記（Ａ）ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 5 質量部以上 200 質量部以下で含有され、かつ、前記（Ｃ）共重合体が前記（Ａ）ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 2 質量部以下で含有される、[1] ～ [4] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[6]

前記（Ｃ）共重合体の重量平均分子量が、60 万以下である、[1] ～ [5] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[7]

前記（Ｃ）共重合体の酸価が、0.1 以上である、[1] ～ [6] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[8]

前記 (A) ポリアミド樹脂が、ポリアミド 4 6 (ポリテトラメチレンアジパミド)、ポリアミド 6 6 (ポリヘキサメチレンアジパミド)、ポリアミド 6 1 0、ポリアミド 6 1 2、ポリアミド 6 T (ポリヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド 9 T (ポリノナンメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド 6 I (ポリヘキサメチレンイソフタルアミド) 及びポリアミド M X D 6 (ポリメタキシリレンアジパミド) 並びにこれらを構成成分として含む共重合ポリアミドからなる群より選択される少なくとも 1 つを含む、[1] ~ [7] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[9]

(D) 熱安定剤をさらに含有する、[1] ~ [8] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[1 0]

前記 (D) 熱安定剤が、銅を含有する、[9] に記載のポリアミド樹脂組成物。

[1 1]

前記 (B) ガラス繊維が、実質的に 2 . 8 mm ~ 3 . 2 mm にカットされたチョップドストランドである、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[1 2]

前記 (A) ポリアミド樹脂と (B) ガラス繊維とを熔融混練した後に、前記 (C) 共重合体を添加してさらに熔融混練して得られる、[1] ~ [1 1] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[1 3]

[1] ~ [1 2] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を含む、成形体。

[1 4]

[1] ~ [1 3] のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を含む、自動

車用部品。

[1 5]

(A) ポリアミド樹脂と、表面の少なくとも一部にカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を有する (B) ガラス繊維と、を溶融混練する工程 (a) と、

前記工程 (a) の後に、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度 T_g が 0°C を超える (C) 共重合体を添加してさらに溶融混練する工程 (b) と、

を含む、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、耐久性、とりわけ耐振動疲労特性に優れたポリアミド樹脂組成物及びその成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0015] [ポリアミド樹脂組成物]

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、(A) ポリアミド樹脂と、表面の少なくとも一部にカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を有する (B) ガラス繊維と、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度 T_g が 0°C を超える (C) 共重合体と、を含有する。このように、所望の材料で構成されているため、本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、優れた耐久性、とりわけ耐振動疲労特性を発揮することができる。

[0016] 本実施形態において、(B) ガラス繊維は、(A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対し、5 質量部以上 200 質量部以下で含有されていることが好ましい。上記した範囲内の場合、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の流動性及び外観が共に一層優れたものとなる傾向にある。同様の観点から、5 質

量部以上 150 質量部以下であることがより好ましく、15 質量部以上 100 質量部以下であることがさらに好ましい。

[0017] 本実施形態において、(C) 共重合体は、(A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対し、2 質量部以下で含有されていることが好ましい。(C) 共重合体の含有量が 2 質量部以下である場合、ポリアミド末端の過剰な架橋を抑えられ、良好な流動性や外観を保持でき、また耐振動疲労特性の向上の効果が大きくなる傾向にある。さらに、(C) 共重合体の含有量が 0.01 質量部以上であることが好ましい。0.01 質量部以上添加することで、耐振動疲労特性の向上の効果が大きくなる傾向にある。同様の観点から、0.01 質量部以上 1 質量部以下であることがより好ましく、0.01 質量部以上 0.6 質量部以下であることがさらに好ましく、0.01 質量部以上 0.3 質量部以下がよりさらに好ましい。

[0018] 本実施形態のポリアミド樹脂組成物においては、上述の観点から、(B) ガラス繊維が (A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 5 質量部以上 200 質量部以下で含有され、かつ、(C) 共重合体が前記 (A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 2 質量部以下で含有されることが特に好ましい。

[0019] 本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、23℃の引張強度に対し、80℃での引張強度が70%以上であることが好ましい。このような引張強度の関係を満足する場合、高温（80℃以上、(A) ポリアミド樹脂の融点温度以下）の環境で使用される際の、耐久性、とりわけ耐振動疲労特性により優れる傾向にある。上記各温度下における引張強度は後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0020] 以下、本実施形態に係るポリアミド樹脂の各構成要素について詳細に説明する。

[0021] [(A) ポリアミド樹脂]

「ポリアミド樹脂」とは、主鎖に—CO—NH—（アミド）結合を有する高分子化合物を意味する。なお、本明細書において、本実施形態のポリアミ

ド樹脂組成物を構成する原料としてのポリアミド樹脂のことを指し、特に符号を付して「(A) ポリアミド樹脂」と表記する場合がある。一方、本実施形態のポリアミド樹脂組成物におけるポリアミド樹脂（すなわち、本実施形態のポリアミド樹脂組成物中で他の構成要素と共存する状態のポリアミド樹脂）については特に符号を付さず、単に「ポリアミド樹脂」と表記する。本実施形態における(A) ポリアミド樹脂としては、例えば、(a) ラクタムの開環重合で得られるポリアミド、(b) ω -アミノカルボン酸の自己縮合で得られるポリアミド、(c) ジアミン及びジカルボン酸を縮合することで得られるポリアミド、並びにこれらの共重合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、本実施形態における(A) ポリアミド樹脂としては、上記した中の1種を単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

[0022] 上記(a)の場合について、(A) ポリアミド樹脂の構成成分となる単量体としてのラクタムは、特に限定されないが、例えば、ピロリドン、カプロラクタム、ウンデカラクタム、ドデカラクタム等を挙げることができる。

[0023] 上記(b)の場合について、 ω -アミノカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、上記ラクタムの水による開環化合物である ω -アミノ脂肪酸を用いることができる。なお、上記ラクタム又は上記 ω -アミノカルボン酸は、それぞれ2種以上の単量体（上記ラクタム又は上記 ω -アミノカルボン酸）を併用して縮合させたものでもよい。

[0024] 上記(c)の場合について、上記ジアミン（単量体）としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチレンジアミンやペンタメチレンジアミン、ノナンメチレンジアミン等の直鎖状の脂肪族ジアミン；2-メチルペンタンジアミンや2-エチルヘキサメチレンジアミン等の分岐型の脂肪族ジアミン；p-フェニレンジアミンやm-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、シクロペンタンジアミンやシクロオクタンジアミン等の脂環式ジアミンが挙げられる。また、上記ジカルボン酸（単量体）としては、特に限定されないが、例えば、アジピン

酸、ピメリン酸やセバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。

[0025] 上記(c)の場合に得られる(A)ポリアミド樹脂は、それぞれ1種単独又は2種以上の上記ジアミン及びジカルボン酸を併用して縮合させたものでもよい。

[0026] 上記のジアミン及びジカルボン酸を縮合することで得られるポリアミドは、例えば当モル量のジアミンとジカルボン酸を溶解させた塩水溶液を脱水縮合させることにより重合する。公知の方法により、適した温度・圧力に調整して重合することが好ましい。

[0027] 上記のようにして得られる本実施形態における(A)ポリアミド樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリアミド4(ポリ α -ピロリドン)、ポリアミド6(ポリカプロアミド)、ポリアミド11(ポリウンデカンアミド)、ポリアミド12(ポリドデカンアミド)、ポリアミド46(ポリテトラ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ジパミド)、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6T(ポリヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド9T(ポリノナンメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド6I(ポリヘキサメチレンイソフタルアミド)、ポリアミド2Me5T(ポリ-2-メチルペンタメチレンテレフタラミド)、及びポリアミドMXD6(ポリメタキシリレンアジパミド)並びにこれらの少なくとも1種を構成成分として含む共重合ポリアミドからなる群から選ばれる1種以上のポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0028] 上記共重合ポリアミドとしては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチレンアジパミド及びヘキサメチレンテレフタルアミドの共重合物、ヘキサメチレンアジパミド及びヘキサメチレンイソフタルアミドの共重合物、ヘキサメチレンテレフタルアミド及び2-メチルペンタンジアミンテレフタルアミドの共重合物等が挙げられる。

[0029] 上記ポリアミドの中でも、ポリアミド46(ポリテトラメチレンアジパミ

ド)、ポリアミド66(ポリヘキサメチレンアジパミド)、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6T(ポリヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド9T(ポリノナンメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド6I(ポリヘキサメチレンイソフタルアミド)及びポリアミドMXD6(ポリメタキシリレンアジパミド)並びにこれらを構成成分として含む共重合ポリアミドが好ましく、ヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド66)、ポリアミド66を含む共重合体がより好ましい。上記のような(A)ポリアミド樹脂を用いることで、本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、より優れた耐久性を発揮する傾向にある。

[0030] 本実施形態における(A)ポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂組成物中に33質量%以上95質量%以下で配合されることが好ましい。本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、上記範囲で(A)ポリアミド樹脂を含有する場合、強度、耐熱性、耐薬品性、比重などにより優れる傾向にある。同様の観点から、(A)ポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂組成物中に50質量%以上75質量%以下で配合されていることがより好ましい。

[0031] 本実施形態において、原料に用いる(A)ポリアミド樹脂のアミノ末端量が、40[mmol/kg]以上であることが好ましい。原料に用いる(A)ポリアミド樹脂のアミノ末端量が、40[mmol/kg]以上であることで、(B)ガラス繊維の表面に含まれる成分、(C)共重合体との相互作用、具体的にはカルボン酸無水物官能基との化学反応点が多くなり、より高い耐振動疲労特性の向上効果が得られる傾向にある。なお、上記アミノ末端量は、例えば、重合時のアミンモノマー又はカルボン酸モノマー添加量を調整すること、固相重合の条件、これらの組み合わせ等により調整することができる。また、アミノ末端量(末端基濃度)の測定は、例えば、重硫酸溶媒を用いて、60℃での¹H-NMR測定により求めることができる。すなわち、当該NMR測定で得られるアミノ基末端、カルボキシル基末端にそれぞれ対応するピークの積分値を求めることで算出できる。

[0032] 本実施形態における(A)ポリアミド樹脂の硫酸相対粘度は、1.8以上

3. 0 以下であることが好ましい。上記相対粘度が 1. 8 以上であることで、より機械物性に優れたポリアミド樹脂組成物が得られる傾向にある。また、上記相対粘度が 3. 0 以下であることで、より流動性・外観に優れたポリアミド樹脂組成物が得られる傾向にある。同様の観点から、上記相対粘度は、2. 2 以上 2. 8 以下であることがより好ましい。上記相対粘度は、重合時の圧力を変えることで調整できる。なお、上記相対粘度は、J I S K 6 9 2 0 に記載の方法により測定することができる。

[0033] [(B) ガラス繊維]

本実施形態における (B) ガラス繊維は、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を表面の少なくとも一部に有する。本実施形態におけるカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物とは、主鎖を構成する成分の少なくとも一種がカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体である重合体を意味する。なお、本明細書において、「主鎖を構成する成分」とは、その成分 (単量体) 自身の活性基、例えばビニル基などが連続的に反応し、多量体を生成していくことで、主鎖を構成する成分のことをいう。また、本実施形態において、「表面の少なくとも一部に有する」状態は、具体的には、例えば、特定の成分をガラス繊維の表面に塗布、含浸等することによって達成されうる。(B) ガラス繊維が、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を表面の少なくとも一部に有することは、例えば I R や N M R などの公知の解析手法により確認することができる。

[0034] ここで、上記「塗布」の具体例としては、以下に限定されないが、公知のガラス繊維の製造工程において、ローラー型アプリーター等の公知の装置ないし方法を用いてガラス繊維の表面に特定の成分を有せしめること等が挙げられる。

[0035] 本実施形態においては、下記のメカニズムに限定する趣旨ではないが、後に詳述する (C) 共重合体が単に含有されているだけでなく、(B) ガラス繊維が上記のとおり所望の成分 (カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体成分) を表面の少なくとも一部に有しているため、(C) 共重合体を添加す

ることで奏される効果が相乗的に向上されるものと考えられる。

[0036] 本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、(B) ガラス繊維を含有するため、優れた耐久性を発揮できる。なお、(A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対し、5 質量部以上 200 質量部以下の (B) ガラス繊維を含有することが好ましい。本実施形態における (B) ガラス繊維は、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂補強用ガラスロービング及び上記熱可塑性樹脂補強用ガラスチョップドストランド等の形態で使用する事ができる。

[0037] 本実施形態における (B) ガラス繊維としては、特に限定されないが、平均繊維径が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この場合、強度及び成型性においてさらに優れたポリアミド樹脂組成物が得られる傾向にある。また、ガラス繊維の平均繊維長についても特に限定されるものではないが、チョップドストランドの形態を採用する場合、 $0.1\ \text{mm}$ 以上 $6\ \text{mm}$ 以下の範囲で適宜選択することができる。耐振動疲労特性向上の観点から、 $2\ \text{mm}$ 以上 $4\ \text{mm}$ 以下であることが好ましく、 $2.8\ \text{mm}$ 以上 $3.2\ \text{mm}$ 以下であることがより好ましい。すなわち、(B) ガラス繊維が実質的に $2.8\ \text{mm}$ 以上 $3.2\ \text{mm}$ 以下のチョップドストランドであることが好ましいといえる。ここで、「実質的に」とは、(B) ガラス繊維の全質量中、 $2.8\ \text{mm}$ 以上 $3.2\ \text{mm}$ 以下のチョップドストランドが 95 質量%以上であることを意味する。なお、本明細書における平均繊維径及び平均繊維長は、無作為に抽出した 500 本の繊維の直径及び長さを測定して得られた値の平均値である。

[0038] 本実施形態における (B) ガラス繊維は、樹脂などの他の物質と (B) ガラス繊維との親和性を高めるなどの観点から、シランカップリング剤で表面を処理されていることが好ましい。また、樹脂などの他の物質と (B) ガラス繊維との親和性を高めるなどの観点から、本実施形態における (B) ガラス繊維は後述する集束剤を表面に塗布されていることが好ましい。本実施形態においては、(B) ガラス繊維は、シランカップリング剤で処理され、集束剤を塗布された表面を有することが特に好ましい。

[0039] [シランカップリング剤]

上記シランカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランやN- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノシラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランや γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン類；エポキシシラン類；ビニルシラン類が挙げられる。上記した成分から選択される1種以上であることが好ましく、アミノシラン類がより好ましい。

[0040] [集束剤]

上記集束剤は、例えば(B)ガラス繊維を束ねる目的や、樹脂などの他の物質と(B)ガラス繊維との親和性を高めるなどの役割を果たす目的で、(B)ガラス繊維表面に塗布等される。上記塗布に際しては特に限定されず、例えば、後述する(B)ガラス繊維の調製方法に述べるような方法を採用することができる。

[0041] なお、上記集束剤としては、ポリアミド樹脂組成物及びその成形体の耐振動疲労特性をより高める観点から、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を含有することが好ましい。すなわち、上述した本実施形態におけるカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を、集束剤として(B)ガラス繊維の表面の少なくとも一部に有していてもよい。

[0042] また、上記集束剤としては、本実施形態におけるポリアミド樹脂組成物及びその成形体の耐振動疲労特性をより高める観点から、主鎖を構成する成分の少なくとも一種が不飽和モノカルボン酸及び／又はその誘導体である重合体をさらに含んでいてもよい。すなわち、本実施形態において、(B)ガラス繊維が、主鎖を構成する成分の少なくとも一種が不飽和モノカルボン酸及び／又はその誘導体である重合体を、ガラス繊維表面の少なくとも一部にさらに有していてもよい。

[0043] 本明細書において、「不飽和モノカルボン酸」とは、分子内に炭素-炭素二重結合を1つ以上と、カルボキシル基を1つ有する化合物を言う。環式及

び非環式のいずれも適するが、特に非環式不飽和モノカルボン酸が好ましい。

[0044] 上記した「不飽和モノカルボン酸の誘導体」とは、上記不飽和モノカルボン酸に官能基が導入されたものを言う。特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコールによりカルボニル基をエステル化したものをいう。

[0045] 上記集束剤は、ポリウレタン樹脂を含有してもよい。

[0046] 上記ポリウレタン樹脂は、ガラス繊維集束剤として一般的に用いられるものであれば特に限定されない。例えば、*m*-キシリレンジイソシアナート（*XDI*）、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート）（*HMDI*）、イソホロンジイソシアナート（*IPDI*）等のイソシアネートと、ポリエステル系やポリエーテル系のジオールとから合成されるものが好適に使用できる。

[0047] 上記集束剤は、使用態様に応じて、水溶液、コロイダルディスパージョン、乳化剤を用いたエマルジョン等、いずれの形態に調製してもよい。

[0048] [(B) ガラス繊維の調製方法]

ガラスロービングの形態に調製する場合は、公知のガラス繊維の製造工程において、ローラー型アプリーケーター等の公知の方法を用いて、上述した集束剤をガラスロービングの表面に塗布したストランドを乾燥することによって連続的に得ることができる。ガラスチョップドストランドの場合は、上記ガラスロービングを所定の長さに切断することにより得ることができる。また、ストランドの乾燥は切断工程後に行ってもよく、またはストランドを乾燥した後に切断してもよい。

[0049] 本実施形態において、上記集束剤は、(B) ガラス繊維100質量%に対し、固形分率として0.2質量%以上3質量%以下となるように塗布（付着）することが好ましく、より好ましくは0.3質量%以上2質量%以下となるように塗布（付着）する。(B) ガラス繊維の集束を維持する観点から、上記集束剤の付着量が、(B) ガラス繊維100質量%に対し、固形分率と

して0.2質量%以上であることが好ましい。一方、後述するガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物の熱安定性向上の観点から、3質量%以下であることが好ましい。なお、上記付着量は、後述する実施例の記載と同様の方法で測定することができる。

[0050] [(C) 共重合体]

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度 T_g が 0°C を超える(C)共重合体を含有する。カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含むとは、(C)共重合体の主鎖を構成する成分の少なくとも一種がカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含むという意味である。

[0051] 本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度(T_g)が 0°C を超える(C)共重合体を含有するため、耐振動疲労特性が向上する。また、 T_g が 60°C よりも大きいことが好ましい。 T_g が 60°C よりも大きいと、耐振動疲労特性向上の効果がより大きく得られる傾向にある。また、 T_g が 60°C よりも大きく 200°C よりも小さいことがより好ましい。 T_g が 200°C よりも小さいと、耐振動疲労特性向上の効果がより大きく得られる傾向にある。一方、 T_g が 0°C 以下では、耐振動疲労特性向上の効果を十分に得ることができない。上記 T_g は、JIS-K7121に準拠し、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCを用いて、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定できる。

[0052] 本実施形態における(C)共重合体としては、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度 T_g が 0°C を超えるものであれば、特に限定されない。例えば、エチレンー無水マレイン酸共重合体、プロピレンー無水マレイン酸共重合体、ブタジエンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリルー無水マレイン酸共重合体、等を採用することができる。これらの中でも、色調の観点からは、芳香族誘導体単量体を主鎖成分として含まないもの（以下に限定されない

が、例えば、エチレンー無水マレイン酸共重合体、プロピレンー無水マレイン酸共重合体、ブタジエンー無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリルー無水マレイン酸共重合体等）を採用することが好ましく、耐振動疲労特性向上の観点から、エチレンー無水マレイン酸共重合体を採用することが好ましい。

[0053] 本実施形態における（C）共重合体の重量平均分子量は、60万以下が好ましい。1万以上50万以下がより好ましい。また、最も好ましくは6万以上40万以下である。重量平均分子量が1万以上であることで、熱安定性が向上し、ポリアミド樹脂組成物を押出工程に供する際の分解などが抑制される傾向にある。また、重量平均分子量60万以下であることで、ポリアミド中での（C）共重合体の分散性が向上し、ポリアミド樹脂組成物の耐振動疲労特性が向上する傾向にある。重量平均分子量40万以下であることで、さらに耐振動疲労特性に優れるポリアミド樹脂組成物を得ることができる傾向にある。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めることができる。

[0054] 本実施形態における（C）共重合体の酸価は、0.1以上が好ましい。0.2以上であることがさらに好ましい。また、0.5以下であることが好ましい。（C）共重合体が上記の酸価を有する場合、より良い耐振動疲労特性向上効果を得られる傾向にある。なお、本明細書における酸価は、JIS K0070に準拠し、（C）共重合体1g中に存在する、酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数を測定することにより求めることができる。

[0055] [（D）熱安定剤]

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、（D）熱安定剤を含むことができる。「熱安定剤」とは、熱による劣化を抑制するために添加する安定剤であり、例えばフェノール系熱安定剤、リン系熱安定剤、アミン系熱安定剤、銅系熱安定剤などが挙げられる。すなわち、本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、（D）熱安定剤を含有する場合、より熱による劣化を抑制することができる傾向にある。なお、本実施形態において、（D）熱安定剤の含有量は

特に限定されないが、熱による劣化の効果的な抑制、着色の防止、機械物性の保持などの観点から0.001質量部～5質量部の範囲で含有されていることが好ましい。

[0056] 上記した「フェノール系熱安定剤」とは、フェノール基を含む分子であり、例えばIrganox（登録商標）1098（BASF社製）が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0057] 上記した「リン系熱安定剤」とは、リン元素を含む分子であり、例えばPEP（商標登録）36（ADEKA社製）が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0058] 上記した「アミン系熱安定剤」とは、アミンを含む分子であり、例えばNyrostab（商標登録）SEED（クラリアント社製）が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0059] 上記した「銅系熱安定剤」とは、銅塩とアルカリ金属のハロゲン化物及び／又はアルカリ土類金属のハロゲン化物との混合物を含む安定剤のことを言う。銅系熱安定剤の具体例としては、ヨウ化銅（Ⅰ）とヨウ化カリウムの混合物や、ヨウ化銅（Ⅰ）と臭化カリウムの混合物等を含む安定剤が挙げられるが、これに限定されるものではない。（D）熱安定剤は、耐振動疲労特性向上の観点から、銅を含有することが好ましい。すなわち、本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、銅系熱安定剤を含有することが好ましい。

[0060] [ポリアミド樹脂組成物に含まれるその他の成分]

上記した成分の他に、本実施形態の効果を損なわない範囲で、必要に応じてさらに他の成分を添加してもよい。上記他の成分としては、特に限定されないが、例えば、ガラス繊維以外の無機充填材、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光劣化防止剤、可塑剤、滑剤、離型剤、核剤、難燃剤、着色剤、染色剤や顔料等を添加してもよいし、他の熱可塑性樹脂を混合してもよい。ここで、上記他の成分はそれぞれ性質が大きく異なるため、各成分についての、本実施形態の効果をほとんど損なわない好適な含有率は様々であり、各々適宜設定することができる。

[0061] [ポリアミド樹脂組成物の製造方法]

本実施形態において、ポリアミド樹脂組成物を製造する方法としては、特に限定されないが、(A) ポリアミド樹脂と、(B) ガラス繊維と、(C) 共重合体と、所望のその他の成分を混合し、所定の単軸又は多軸押出機を用いて混練する方法を挙げることができる。具体的には、(B) ガラス繊維としてガラスチョップドストランドを用いる場合、上流側供給口と下流側供給口とを備えた二軸押出機を使用し、上流側供給口から熱可塑性樹脂を供給して溶融させた後、下流側供給口からガラスチョップドストランドを供給して溶融混練する方法を用いることが好ましい。また、ガラスロービングを用いる場合も、公知の方法で複合することができる。

[0062] 本実施形態において、ポリアミド樹脂組成物を製造する方法としては、(A) ポリアミド樹脂と(B) ガラス繊維とを溶融混練した後に、(C) 共重合体を添加してさらに溶融混練する方法がより好ましい。すなわち、本実施形態において、好ましいポリアミド樹脂組成物の製造方法は、(A) ポリアミド樹脂と(B) ガラス繊維とを溶融混練する工程(a)と、工程(a)の後に、(C) 共重合体を添加してさらに溶融混練する工程(b)と、を含む。具体的には、例えば、上流側供給口を1つと、下流側供給口を2つ(より上流側の供給口を下流側第一供給口、より下流側の供給口を下流側第二供給口とする)と、を備えた二軸押出機を使用することがより好ましい。上記二軸押出機を用いる場合、(A) ポリアミド樹脂と、必要であれば(D) 熱安定剤、その他添加剤を上流側供給口から供給し、(B) ガラス繊維としてガラスチョップドストランドを用い、(B) ガラス繊維を下流側第一供給口から供給し、(C) 共重合体を下流側第二供給口から供給することがより好ましい。

[0063] 上記製造方法を用いる場合、先に(A) ポリアミド樹脂と(B) ガラス繊維が混合されるため、両者は十分に相互作用する。その後に、(C) 共重合体が添加されるため、(A) ポリアミド樹脂と(B) ガラス繊維との相互作用を損なうことなく、(C) 共重合体の添加による耐振動疲労特性の向上の

効果を得る観点から特に好ましい。したがって、上記の好ましい製造方法によれば、得られるポリアミド樹脂組成物の耐振動疲労特性がより向上する。

[0064] 「グラフト化ポリアミド樹脂」

「グラフト化ポリアミド樹脂」は、本実施形態のポリアミド樹脂組成物中におけるポリアミド樹脂と（Ｂ）ガラス繊維との界面に存在し、ポリアミド樹脂とガラス繊維とを熔融混練することにより樹脂とガラス繊維の界面に形成させるものである。そのグラフト化ポリアミド樹脂の量（以下、グラフト化量ともいう）は、押出条件（温度、スクリュUDEザイン等）、ポリアミド樹脂（分子量、末端基濃度）、ガラス繊維の表面処理等で調整できる。本実施形態においては、上記調整方法は限定されない。

[0065] 「グラフト化ポリアミド樹脂」の量を増やす手法の具体例としては、下記に限定されるものではないが、（Ｃ）共重合体を添加する前に、適量のカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を表面の少なくとも一部に有する（Ｂ）ガラス繊維を、（Ａ）ポリアミド樹脂と熔融混練する手法が挙げられる。

[0066] 「グラフト化ポリアミド樹脂」が多いことで、高温（８０℃以上、（Ａ）ポリアミド樹脂の融点以下）における耐振動疲労特性、機械物性がより向上する傾向にある。

[0067] 本実施形態における、ポリアミド樹脂とガラス繊維との界面に存在するグラフト化ポリアミド樹脂とは、ポリアミド樹脂を溶出させガラス繊維を析出させるべくポリアミド樹脂ペレットまたは成形品をポリアミド樹脂の溶媒に浸した際、当該溶媒中に溶出せずガラス繊維表面に残存する有機物であって、ポリアミド樹脂を主成分とするものことを行い、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグラフ分析で確認できる。なお、「ポリアミド樹脂を主成分とする」とは、各解析手法において、ポリアミド樹脂成分の存在が明確に確認されることを意味する。

[0068] 具体例として、ガラス繊維強化ポリアミド６６樹脂を例に挙げて説明すると、まず、ガラス繊維強化ポリアミド６６樹脂ペレット又は成形品中のガラ

ス繊維とグラフト化していないポリアミド66樹脂を分離するためにフェノールと混合する。ポリアミド66-フェノール溶液部分を除去し、残ったガラス繊維部分を、ポリアミド66が溶出しなくなるまで数回フェノールで洗浄した後、フェノールを除去するためにエタノールで数回洗浄後、エタノールを乾燥して除去する。

[0069] この様にして得られたものが、有機物がグラフトされたガラス繊維である。この様にして樹脂ペレットまたは成形品中から取り出した、有機物がグラフトされたガラス繊維を、以下では、グラフト化ガラス繊維ともいう。このグラフトされた有機物は、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグラフ／マススペクトル分析の結果から、ポリアミド66樹脂を主成分とするものであることが確認できる。

[0070] 本実施形態における、ポリアミド樹脂とガラス繊維との界面に存在するグラフト化ポリアミド樹脂の量（グラフト化量）は、上記の様にして取り出したグラフト化ガラス繊維をJIS R3420（強熱減量）に従って測定し、質量減少量から求めることができる。この界面に存在するグラフト化ポリアミド樹脂の量は、ガラス繊維100質量部に対して0.15～2質量部が好ましく、より好ましくは0.2～2質量部、さらに好ましくは0.2～1.7質量部である。グラフト化量を0.15質量部以上とする場合、ガラス繊維表面を十分に被覆することができ、ペレットより得られた成形品の耐振動疲労特性が十分に発現される傾向にある。また、2質量部以下とする場合、本実施形態の効果を確保しつつ熔融流動性の低下ないし射出成形時の圧力上昇を防止できる傾向にある。

[0071] 本実施形態においては、ポリアミド組成物中におけるポリアミド樹脂が、カルボキシル末端量／アミノ末端量 ≥ 1 を満たすことが好ましい。換言すると、本実施形態のポリアミド樹脂組成物中で他の構成要素と共存する状態のポリアミド樹脂が、上記の関係を満足することが好ましい。本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度 T_g が 0°C を超える（C）共重合体と、カルボン酸無

水物含有不飽和ビニル単量体の化合物をガラス繊維表面の少なくとも一部に有する（Ｂ）ガラス繊維を含有し、それらに含まれるカルボン酸無水物官能基は、原料たる（Ａ）ポリアミド樹脂のアミノ末端と反応しうる。上記カルボン酸無水物官能基が原料たる（Ａ）ポリアミド樹脂のアミノ末端とより多く反応することで、耐振動疲労特性が向上するという本実施形態の効果がより大きく得られる傾向にある。このように、カルボン酸無水物官能基と反応することで、ポリアミド樹脂のアミノ末端が減少する。ポリアミド樹脂組成物がカルボキシル末端量／アミノ末端量 ≥ 1 となるまでカルボン酸無水物官能基とポリアミド樹脂のアミノ末端が反応することで、耐振動疲労特性が向上するという本実施形態の効果がより大きく得られる傾向にある。

[0072] カルボキシル末端量（末端基濃度）及びアミノ末端量（末端基濃度）の測定は、例えば、重硫酸溶媒を用いて、60℃での ^1H -NMR測定により求めることができる。すなわち、当該NMR測定で得られるアミノ基末端、カルボキシル基末端にそれぞれ対応するピークの積分値を求めることで算出できる。

[0073] [ポリアミド樹脂組成物を用いた成形体]

本実施形態の成形体は、上記の実施形態に係るポリアミド樹脂組成物を含むものである。特に限定されないが、例えば、上記の実施形態に係るポリアミド樹脂組成物の射出成形による各種部品の成形体とすることができる。そして、本実施形態における上記成形体は、特に限定されないが、例えば、自動車用、機械工業用、電気・電子用、産業資材用、工業材料用、日用・家庭用品用等の各種部品に適用することができる。このように、本実施形態の成形体は、上記各種部品に優れた耐振動疲労特性を付与することができる。

[0074] 本実施形態に係るポリアミド樹脂組成物は、その優れた耐振動疲労特性から、特に自動車用途部品に適する。

実施例

[0075] 以下、実施例及び比較例に基づいて本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。なお、実施

例及び比較例に係る試料を評価するための測定法は以下のとおりである。

[0076] <測定方法>

[98%硫酸相対粘度 (η_r)]

後述する各実施例及び比較例（以下、単に「各例」ともいう）における（A）ポリアミド樹脂の98%硫酸相対粘度 (η_r) は、JISK6920に従って測定した。

[0077] [末端基濃度]

末端基濃度は、重硫酸溶媒を用いて、60℃での¹H-NMR測定により求めた。この際の測定装置としては、日本電子（株）製のECA500を用いた。すなわち、各例における（A）ポリアミド樹脂のアミノ末端基、カルボキシル末端基の対応ピークの積分値から末端基濃度を算出した。

[0078] [重量平均分子量]

各例における（C）共重合体の質量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定することにより求めた。

[0079] [T_g]

各例における（C）共重合体のT_gは、JIS-K7121に準拠し、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCを用いて、昇温速度20℃/minで測定することにより求めた。

[0080] [酸価]

各例における（C）共重合体の酸価を、JIS-K0070に準拠し、（C）共重合体1g中に存在する、酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数を測定することにより求めた。

[0081] [集束剤の付着量]

各例において、熱重量分析（TGA）装置でガラス繊維の熱減量率を求め、ガラス繊維に対する集束剤の付着量を測定した。TGA装置はTGA-50（島津製作所（株）製）を用い、温度条件としては30℃から550℃まで20℃/minで昇温後、550℃で1時間保持した。

[0082] [耐振動疲労特性]

各例で得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを成形するべく、射出成形機（PS-40E：日精樹脂株式会社製）において、射出＋保圧時間を10秒とし、冷却時間を7秒とし、後述の実施例に記載した金型温度とシリンダー温度にそれぞれ設定した。このようにしてISO 294-1に準拠して作成したJISK 7139小型ISO試験片（3mm厚）を対象とし、島津製作所（株）製の島津サーボパルサー（EHF-FV10KN-10LA）を使用して耐振動疲労試験を行った。その際の条件は、周波数：20Hz、波形：正弦波、温度：120℃、応力比：0.1、チャック間距離：30mmとした。さらに、下記2種類の測定条件を設定した。

測定条件1：試料にかかる応力を76MPaに設定した場合において、当該試料が破断にいたるまでの振動回数を求めた。

測定条件2：試料にかかる応力を66MPaに設定した場合において、当該試料が破断にいたるまでの振動回数を求めた。

[0083] [23℃、80℃、120℃における引張強度]

各例で得られたポリアミド組成物のペレットを成形するべく、射出成形機（PS-40E：日精樹脂株式会社製）において、射出＋保圧時間を25秒とし、冷却時間を15秒とし、後述の実施例に記載した金型温度とシリンダー温度にそれぞれ設定した。このようにして、ISO 3167に準拠しつつ、多目的試験片A型の成形片を成形した。上記の多目的試験片（A型）を、23℃、80℃又は120℃において、ISO 527に準拠し、引張速度5mm／分で引張試験を行い、引張強度を測定した。なお、引張強度は破断点強度とした。この際の測定装置としては、島津製作所（株）製のオートグラフ AG-1を用いた。

[0084] [色調の評価]

各例に対応する試験片のb値を、日本電色社製色差計ZE-2000を用いて反射法により測定した。

[0085] [ノッチ付シャルピー衝撃強度]

JISK 7111-1に準拠し、各例に対応する成形片（ノッチ付き）

のシャルピー衝撃強度測定を行った。

[0086] [曲げ強度]

各例で得られたポリアミド組成物のペレットを成形するべく、射出成形機（P S - 4 0 E : 日精樹脂株式会社製）において、射出+保圧時間を25秒とし、冷却時間を15秒とし、後述の実施例に記載した金型温度とシリンダー温度にそれぞれ設定した。このようにして、I S O 3167に準拠しつつ、多目的試験片A型の成形片を成形した。上記の多目的試験片（A型）を、23℃において、J I S K 7 1 7 1に準拠し、各例に対応する成形片の、曲げ強度測定を行った。

[0087] [吸水後の引張強度]

射出成形機（P S - 4 0 E : 日精樹脂株式会社製）を用いて、I S O 3167に準拠しつつ、後述する実施例及び比較例で製造したポリアミド樹脂組成物のペレットから多目的試験片（A型）の成形片を成形した。その際、射出及び保圧の時間25秒、冷却時間15秒に設定した。また、金型温度とシリンダー温度は、後述する（A）ポリアミド樹脂の製造例に記載した温度に設定した。

[0088] 上記により成形した多目的試験片（A型）を、蒸留水に完全に浸し、80℃にて48時間吸水させた。その後、23℃で24時間以上冷却した後、試験片を蒸留水から取り出し、I S O 527に準拠しつつ引張速度5mm/分で引張試験を行い、各引張強度（M P a）を測定した。この手法により、吸水後の引張強度を求めた。

[0089] [外観平滑性]

目視により、外観の平滑性を評価した。より良い外観を持つものから、良好、良、悪い、の順に評価した。

[0090] [120℃、5000時間の熱エージング後の引張強度]

射出成形機（P S - 4 0 E : 日精樹脂株式会社製）を用いて、I S O 3167に準拠しつつ、後述する実施例及び比較例で製造したポリアミド樹脂組成物のペレットから多目的試験片（A型）の成形片を成形した。その際、

射出及び保圧の時間 25 秒、冷却時間 15 秒に設定した。また、金型温度とシリンダー温度は、それぞれ、後述する (A) ポリアミド樹脂の製造例に記載した温度に設定した。

[0091] 上記により成形した多目的試験片 (A 型) を、熱風循環式オーブン内で、120℃で熱エージングさせた。5000 時間経過後、オーブンから取り出し、23℃で 24 時間以上冷却した後、ISO 527 に準拠しつつ引張速度 5 mm/分 で引張試験を行い、各引張強度 (MPa) を測定した。

[0092] [120℃、5000 時間の熱エージング後の引張強度保持率]

120℃、5000 時間の熱エージング後の引張強度保持率は、下記式により算出した。

120℃、5000 時間の熱エージング後の引張強度保持率 = (120℃、5000 時間の熱エージング後の引張強度 / 23℃引張強度) × 100 [%]

[0093] [グラフト化ポリアミド樹脂量]

ポリアミド樹脂ペレットまたはその成形品約 5 g を 90% フェノール 100 mL と混合した (40℃、2 時間攪拌)。この混合物を静置することでガラス繊維部分を沈殿させ、上澄みのポリアミドフェノール溶液を除去した。残ったガラス繊維部分に 90% フェノール 100 mL を加えてガラス繊維部分を洗浄した (40℃、2 時間攪拌)。洗浄後、静置することでガラス繊維部分を沈殿させ、上澄みの溶液を除去した。この操作を 3 回繰り返した。次いで、99.5% エタノール 100 mL を加えてフェノールを取り除いた (40℃、2 時間攪拌)。その後、静置することでガラス繊維部分を沈殿させ、上澄みの溶液を除去した。この操作を 3 回繰り返した後、エタノールを除去するために窒素フロー乾燥機で 80℃、2 昼夜乾燥した。

[0094] この様にして得られたグラフト化ポリアミド樹脂付着ガラス繊維を JIS R 3420 に準じて測定してグラフト化ポリアミド樹脂量を求めた。すなわち、グラフト化ポリアミド樹脂付着ガラス繊維を 1 g 以上採りその質量を測定した。次に 110 ± 5℃で 1 時間以上乾燥した後、デシケーターに入れ

て室温まで放冷してその質量（ m_1 ）を測定した。これを $625 \pm 20^\circ\text{C}$ に保った電気炉で恒量になるまで（15分間）加熱した後取り出し、デシケーターに入れて室温まで放冷してその質量（ m_2 ）を測定した。次いで、次式に従って強熱減量（質量部）を算出し、グラフト化ポリアミド樹脂量（ガラス繊維100質量部あたりの質量部）を求めた。

$$\text{グラフト化ポリアミド樹脂量} = \{ (m_1 - m_2) / m_2 \} \times 100$$

[0095] <原料>

[ポリアミド樹脂A-1（PA66）]

50質量%のヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩の水溶液を30kg作製し、十分攪拌した。当該ポリアミド66の原料の水溶液を、攪拌装置を有し、かつ、下部に抜き出しノズルを有する70Lのオートクレーブ中に仕込んだ。その後、 50°C の温度下で十分攪拌した。次いで、窒素で雰囲気置換した後、攪拌しながら温度を 50°C から約 270°C まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.77MPaに近づくが、圧力が1.77MPa以上にならないように水を系外に除去しながら加熱を約1時間続けた。その後、約1時間をかけ、圧力を大気圧まで降圧し、さらに約 270°C 、大気圧で約1時間保持した後、攪拌を停止した。下部ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットを得た。

[0096] ポリアミド樹脂A-1の98%硫酸相対粘度は2.8であった。また、アミノ末端基濃度は $46 \mu\text{mol/g}$ であり、カルボキシル末端基濃度は $72 \mu\text{mol/g}$ であった。すなわち、アミノ末端基濃度/カルボキシル末端基濃度は0.64であった。なお、ポリアミド樹脂A-1の成形においては、金型温度を 80°C 、シリンダー温度を 290°C に設定した。

[0097] [ポリアミド樹脂A-2（PA66）]

原料の水溶液にアジピン酸を900g追加で添加したことを除き、ポリアミド樹脂A-1と同様の作成方法によりポリアミド樹脂A-2を作成した。ポリアミド樹脂A-2の98%硫酸相対粘度は2.2であった。また、アミ

ノ末端基濃度は $33 \mu\text{mol/g}$ であり、カルボキシル末端基濃度は $107 \mu\text{mol/g}$ であった。すなわち、アミノ末端基濃度／カルボキシル末端基濃度は 0.30 であった。なお、ポリアミド樹脂A-2の成形においては、金型温度を 80°C 、シリンダー温度を 290°C に設定した。

[0098] [ポリアミド樹脂A-3 (PA66)]

原料の水溶液にヘキサメチレンジアミンを 900 g 追加で添加したことを除き、ポリアミド樹脂A-1と同様の作成方法によりポリアミド樹脂A-3を作成した。ポリアミド樹脂A-3の 98% 硫酸相対粘度は 2.4 であった。また、アミノ末端基濃度は $78 \mu\text{mol/g}$ であり、カルボキシル末端基濃度は $52 \mu\text{mol/g}$ であった。すなわち、アミノ末端基濃度／カルボキシル末端基濃度は 1.50 であった。なお、ポリアミド樹脂A-3の成形においては、金型温度を 80°C 、シリンダー温度を 290°C に設定した。

[0099] [ポリアミド樹脂A-4 (PA66)]

ポリアミド樹脂A-1のペレットを、攪拌機付容器に入れ、窒素置換した後に、 210°C で 15 時間、攪拌しながら固相重合を行った。ポリアミド樹脂A-4の 98% 硫酸相対粘度は 3.8 であった。また、アミノ末端基濃度は $20 \mu\text{mol/g}$ であり、カルボキシル末端基濃度は $52 \mu\text{mol/g}$ であった。すなわち、アミノ末端基濃度／カルボキシル末端基濃度は 0.38 であった。なお、ポリアミド樹脂A-4の成形においては、金型温度を 80°C 、シリンダー温度を 290°C に設定した。

[0100] [ポリアミド樹脂A-5 (PA66/6T)]

特表2013-501094の製造例に従い、PA66/6Tを作成した。ポリアミド樹脂A-4の 98% 硫酸相対粘度は 2.9 であった。また、アミノ末端基濃度は $42 \mu\text{mol/g}$ であり、カルボキシル末端基濃度は $65 \mu\text{mol/g}$ であった。すなわち、アミノ末端基濃度／カルボキシル末端基濃度は 0.64 であった。なお、ポリアミド樹脂A-4の成形においては、金型温度を 80°C 、シリンダー温度を 290°C に設定した。

[0101] [ポリアミド樹脂A-6 (PA9T)]

特開 2013-40346 の製造例に従い、PA9T を作成した。ポリアミド樹脂 A-6 の 98% 硫酸相対粘度は 2.9 であった。また、アミノ末端基濃度は $42 \mu\text{mol/g}$ であり、カルボキシル末端基濃度は $52 \mu\text{mol/g}$ であった。すなわち、アミノ末端基濃度/カルボキシル末端基濃度は 0.80 であった。なお、ポリアミド樹脂 A-6 の成形においては、金型温度を 120°C 、シリンダー温度を 330°C に設定した。

[0102] [ポリアミド樹脂 A-7 (PA610)]

特開 2011-148997 の製造例に従い、PA610 を作成した。ポリアミド樹脂 A-5 の 98% 硫酸相対粘度は 2.3 であった。また、アミノ末端基濃度は $58 \mu\text{mol/g}$ であり、カルボキシル末端基濃度は $79 \mu\text{mol/g}$ であった。すなわち、アミノ末端基濃度/カルボキシル末端基濃度は 0.73 であった。なお、ポリアミド樹脂 A-5 の成形においては、金型温度を 80°C 、シリンダー温度を 260°C に設定した。

[0103] [ガラス繊維 B-1]

固形分換算で、ポリウレタン樹脂を 2 質量% (商品名: ボンディック (登録商標) 1050、固形分率 50 質量% の水溶液 (大日本インキ株式会社製))、後述のエチレン-無水マレイン酸共重合体 C-1 を 8 質量%、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランを 0.6 質量% (商品名: KBE-903、(信越化学工業株式会社製)、潤滑剤 0.1 質量% [商品名: カルナウバワックス (株式会社加藤洋行製)] となるように水で希釈し、全質量を 100 質量% に調整し、ガラス繊維集束剤を得た。

[0104] 上記のガラス繊維集束剤を、溶融防糸された平均直径 $10 \mu\text{m}$ のガラス繊維に対して付着させた。すなわち、回転ドラムに巻き取られる途中のガラス繊維に対し、所定位置に設置されたアプリケーターを用いて、上記ガラス繊維集束剤を塗布した。次いで、これを乾燥し、上記ガラス繊維集束剤で表面処理されたガラス繊維束のロービング (ガラスロービング) を得た。その際、ガラス繊維は 1,000 本の束となるようにした。ガラス繊維集束剤の付着量は、0.6 質量% であった。これを 3 mm の長さに切断して、ガラスチ

ヨップドストランドを得た。

[0105] [ガラス繊維B-2]

固形分換算で、ポリウレタン樹脂2質量%（商品名：ボンディック（登録商標）1050、固形分率50質量%の水溶液（大日本インキ株式会社製））、エチレンー無水マレイン酸共重合体（ポリサイエンス製）4質量%、ポリアクリル酸エチル（Thermo Fisher Scientific製）4質量%、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン0.6質量%（商品名：KBE-903（信越化学工業株式会社製））、潤滑剤0.1質量%（商品名：カルナウバワックス（株式会社加藤洋行製））となるように水で希釈し、全質量を100質量%に調整し、ガラス繊維集束剤を得た。上記ガラス繊維集束剤を用いたことを除き、ガラス繊維B-1と同様にしてガラス繊維B-2を得た。ガラス繊維集束剤の付着量は、0.6質量%であった。

[0106] [ガラス繊維B-3]

固形分換算で、ポリウレタン樹脂2質量%（商品名：ボンディック（登録商標）1050、固形分率50質量%の水溶液（大日本インキ株式会社製））、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン0.6質量%（商品名：KBE-903、（信越化学工業株式会社製））、潤滑剤0.1質量%（商品名：カルナウバワックス（株式会社加藤洋行製））となるように水で希釈し、全質量を100質量%に調整し、ガラス繊維集束剤を得た。上記ガラス繊維集束剤を用いたことを除き、ガラス繊維B-1と同様にしてガラス繊維B-3を得た。ガラス繊維集束剤の付着量は、0.6質量%であった。

[0107] [ガラス繊維B-4]

ガラス繊維B-1と同様の方法で、平均直径7 μ mのガラス繊維を用いた。

[0108] [ガラス繊維B-5]

ガラス繊維B-1と同様の方法で、平均直径13 μ mのガラス繊維を用いた。

[0109] [ガラス繊維B-6]

固形分換算で、ポリウレタン樹脂を2質量%（商品名：ボンディック（登録商標）1050、固形分率50質量%の水溶液（大日本インキ株式会社製））、後述のエチレンー無水マレイン酸共重合体C-1を8質量%、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランを0.6質量%（商品名：KBE-903、（信越化学工業株式会社製）、潤滑剤0.1質量%〔商品名：カルナウバワックス（株式会社加藤洋行製）〕となるように水で希釈し、全質量を100質量%に調整し、ガラス繊維集束剤を得た。

[0110] 上記のガラス繊維集束剤を、熔融防糸された平均直径10 μ mのガラス繊維に対して付着させた。すなわち、回転ドラムに巻き取られる途中のガラス繊維に対し、所定位置に設置されたアプリケーターを用いて、上記ガラス繊維集束剤を塗布した。次いで、これを乾燥し、上記ガラス繊維集束剤で表面処理されたガラス繊維束のロービング（ガラスロービング）を得た。その際、ガラス繊維は1,000本の束となるようにした。ガラス繊維集束剤の付着量は、0.6質量%であった。これを4.5mmの長さに切断して、ガラスチョップドストランドを得た。

[0111] [エチレンー無水マレイン酸共重合体C-1]

重量平均分子量が6万、T_gが150℃、酸価が0.28のエチレンー無水マレイン酸共重合体を用いた。

[0112] [スチレンー無水マレイン酸共重合体C-2]

重量平均分子量が6万、T_gが250℃、酸価が0.1のスチレンー無水マレイン酸共重合体を用いた。

[0113] [エチレンー無水マレイン酸含有共重合体C-3]

重量平均分子量が6万、T_gが60℃、酸価が0.2のエチレンー無水マレイン酸含有共重合体を用いた。

[0114] [エチレンー無水マレイン酸含有共重合体C-4]

重量平均分子量が6万、T_gが-60℃、酸価が0.05のエチレンー無水マレイン酸含有共重合体を用いた。

[0115] [エチレンー無水マレイン酸共重合体C-5]

重量平均分子量が15万、Tgが150℃、酸価が0.28のエチレンー無水マレイン酸共重合体を用いた。

[0116] [エチレンー無水マレイン酸共重合体C-6]

重量平均分子量が40万、Tgが150℃、酸価が0.28のエチレンー無水マレイン酸共重合体を用いた。

[0117] [熱安定剤D-1]

銅系熱安定剤： ヨウ化銅 (CuI) (和光純薬工業 (株) 製 商品名 ヨウ化銅 (I)) 100gと、ヨウ化カリウム (KI) (和光純薬工業 (株) 製 商品名 ヨウ化カリウム) 440gの混合物を用いた。

[0118] [熱安定剤D-2]

銅系熱安定剤： ヨウ化銅 (CuI) (和光純薬工業 (株) 製 商品名 ヨウ化銅 (I)) 100gと、臭化カリウム (KBr) (和光純薬工業 (株) 製 商品名 臭化カリウム) 315gの混合物を用いた。

[0119] [熱安定剤D-3]

Irganox (登録商標) 1098 (BASF社製) を用いた。

[0120] [実施例1]

押出機として、二軸押出機 (ZSK-26MC: コペリオン社製 (ドイツ)) を用いた。この二軸押出機は、上流側から1番目のバレルに上流側供給口を有し、かつ、6番目のバレルに下流側第一供給口を有し、かつ、8番目のバレルに下流側第二供給口を有するものである。そして、L/D (押出機のシリンダーの長さ/押出機のシリンダー径) = 48 (バレル数: 12) となっている。この二軸押出機において、上流側供給口からダイまでの温度を290℃に、スクリー回転数を300rpmに、吐出量を25kg/時間に、それぞれ設定した。かかる条件下で、下記表1の上部に記載された割合となるように、上流側供給口より (A) ポリアミド樹脂と、(D) 熱安定剤を供給し、下流側第一供給口より (B) ガラス繊維を供給し、下流側第二供給口より (C) 共重合体を供給し、熔融混練することで樹脂組成物のペレットを製造した。得られた樹脂組成物を成形し、その成形片を用いて、振動疲

劣特性、成形体外観等を評価した。

[0121] [実施例 2 ～ 24、比較例 1 ～ 3]

(A) ポリアミド樹脂、(B) ガラス繊維、(C) 共重合体、(D) 熱安定剤の種類ないし含有量を表 1 ～ 4 のように変更したことを除き、実施例 1 と同様にして実施例 2 ～ 24、比較例 1 ～ 3 のペレット及び試験片を作成し、各試験に供した。

[0122] [実施例 25]

押出機として、二軸押出機 (ZSK-26MC: コペリオン社製 (ドイツ)) を用いた。この二軸押出機は、上流側から 1 番目のバレルに上流側供給口を有し、かつ、6 番目のバレルに下流側第一供給口を有し、かつ、8 番目のバレルに下流側第二供給口を有するものである。そして、 L/D (押出機のシリンダーの長さ/押出機のシリンダー径) = 48 (バレル数: 12) となっている。この二軸押出機において、上流側供給口からダイまでの温度を 290℃に、スクリー回転数を 300 rpm に、吐出量を 25 kg/時間 に、それぞれ設定した。かかる条件下で、下記表 1 の上部に記載された割合となるように、上流側供給口より (A) ポリアミド樹脂と、(C) 共重合体と、(D) 熱安定剤を供給し、下流側第一供給口より (B) ガラス繊維を供給し、熔融混練することで樹脂組成物のペレットを製造した。得られた樹脂組成物を成形し、その成形片を用いて、振動疲労特性、成形体外観等を評価した。

[0123] なお、表中の数字は質量部を表す。「—」は測定していないことを示す。

[0124]

[表1]

原料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
A-1	100	100	100						
A-2					100				
A-3				100					
A-4						100			
A-5							100		
A-6								100	
A-7									100
B-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50
C-1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
C-6			0.15						
D-1	0.0538		0.0538	0.0538	0.0538	0.0538	0.0538	0.0538	0.0538
D-2		0.0467							
測定項目	単位								
耐振動疲労試験 測定条件1	2.9E+05	2.9E+05	3.0E+05	3.0E+05	1.0E+05	8.0E+04	2.8E+05	2.7E+05	2.5E+05
耐振動疲労試験 測定条件2	2.9E+06	3.1E+06	-	-	-	-	-	-	-
23℃における引張強度	217	-	214	-	-	-	-	-	-
色調	2	-	-	4	2	-	-	-	-
グラフト化ポリアミド樹脂量	1.1	-	-	1.3	0.8	-	-	-	-

[0125]

[表2]

原料		実施例1	実施例10	比較例1	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
A-1		100	100	100	100	100	100	100	100
B-1		50					33	100	
B-2			50						
B-3				50					
B-4					50				
B-5						50			
B-6									
C-1		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	50
D-1		0.0538	0.0538	0.0538	0.0538	0.0538	0.0538	0.0538	0.0538
測定項目									
耐振動疲労試験 測定条件1		2.9E+05	2.4E+05	2.0E+04	5.0E+05	1.5E+05	2.0E+05	3.3E+05	2.6E+05
23℃における引張強度	[MPa]	217	216	215	219	201	180	230	-
80℃における引張強度	[MPa]	156	153	146	-	-	-	-	-
80℃における引張強度／23℃における引張強度		0.72	0.71	0.68	-	-	-	-	-
120℃における引張強度	[MPa]	121	119	114	-	-	-	-	-
120℃における引張強度／23℃における引張強度		0.56	0.55	0.53	-	-	-	-	-
外観平滑性	目視	良好	-	-	-	-	-	-	良
クラフト化ポリアミド樹脂量	[ガラス繊維100質量部あたりの質量部]	1.1	-	0.1	-	-	-	-	-

[0126]

[表3]

原料		実施例1	実施例16	実施例17	比較例2	実施例18
A-1		100	100	100	100	100
B-1		50	50	50	50	50
C-1		0.15				
C-2			0.15			
C-3				0.15		
C-4					0.15	
C-5						0.15
D-1		0.0538	0.0538	0.0538	0.0538	0.0538
測定項目	単位					
耐振動疲労試験 測定条件1	試験片破断振動回数[回]	2.9.E+05	2.0.E+05	1.8.E+05	2.9.E+04	2.9.E+05
23°Cにおける引張強度	[MPa]	217	216	215	215	217
80°Cにおける引張強度	[MPa]	156	153	151	145	155
80°Cにおける引張強度/23°Cにおける引張強度		0.72	0.71	0.70	0.67	0.71
120°Cにおける引張強度	[MPa]	121	119	117	114	121
120°Cにおける引張強度/23°Cにおける引張強度		0.56	0.55	0.54	0.53	0.56
色調	b値	2	6	-	-	-

[0127]

[表4]

[illegible]

[0128] 表 1 ～ 4 より、実施例 1 ～ 25 のポリアミド樹脂組成物は、優れた耐振動疲労特性を示すことがわかった。

[0129] 本出願は、2013 年 6 月 20 日出願の日本特許出願（特願 2013 - 129862 号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明に係るガラス繊維強化熱可塑性ポリアミド樹脂組成物は、自動車部品や電子部品（コネクタ、スイッチ）等、高レベルでの耐久性、特に耐振動疲労特性が要求される成形体の材料として産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリアミド樹脂と、
表面の少なくとも一部にカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を有する (B) ガラス繊維と、
カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度 T_g が 0°C を超える (C) 共重合体と、
を含有する、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において、ポリアミド樹脂と (B) ガラス繊維との界面にグラフト化ポリアミド樹脂が存在し、当該グラフト化ポリアミド樹脂量が (B) ガラス繊維 100 質量部に対して 0.15～2 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] 23°C における引張強度に対し、 80°C における引張強度が 70% 以上である、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] 前記ポリアミド樹脂組成物中におけるポリアミド樹脂が、カルボキシル末端量／アミノ末端量 ≥ 1 を満たす、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 (B) ガラス繊維が、前記 (A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 5 質量部以上 200 質量部以下で含有され、かつ、前記 (C) 共重合体が前記 (A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 2 質量部以下で含有される、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] 前記 (C) 共重合体の重量平均分子量が、60 万以下である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項7] 前記 (C) 共重合体の酸価が、0.1 以上である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項8] 前記 (A) ポリアミド樹脂が、ポリアミド 46 (ポリテトラ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ジパミド)、ポリアミド 610、ポリアミド 612、ポリアミド 6T (ポリヘキ

サメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド9 T (ポリノナンメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド6 I (ポリヘキサメチレンイソフタルアミド) 及びポリアミドMXD 6 (ポリメタキシリレンアジパミド) 並びにこれらを構成成分として含む共重合ポリアミドからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項9] (D) 熱安定剤をさらに含有する、請求項1～8のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項10] 前記(D) 熱安定剤が、銅を含有する、請求項9に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項11] 前記(B) ガラス繊維が、実質的に2.8 mm～3.2 mmにカットされたチョップドストランドである、請求項1～10のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項12] 前記(A) ポリアミド樹脂と(B) ガラス繊維とを熔融混練した後に、前記(C) 共重合体を添加してさらに熔融混練して得られる、請求項1～11のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物を含む、成形体。

[請求項14] 請求項1～13のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物を含む、自動車用部品。

[請求項15] (A) ポリアミド樹脂と、表面の少なくとも一部にカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体の化合物を有する(B) ガラス繊維と、を熔融混練する工程(a)と、

前記工程(a)の後に、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を含み、かつ、ガラス転移温度 T_g が 0°C を超える(C) 共重合体を添加してさらに熔融混練する工程(b)と、

を含む、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/00(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L101/06(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, C08K7/14, C08K9/04, C08L23/08, C08L101/06

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2005-232239 A (Toray Industries, Inc.), 02 September 2005 (02.09.2005), claims; paragraphs [0005], [0010], [0013], [0016]; examples (Family: none)	1-11, 13, 14
Y	JP 2005-320370 A (Nippon Steel Corp.), 17 November 2005 (17.11.2005), claims; paragraphs [0004], [0010], [0011], [0030] to [0032], [0037] to [0039]; examples (Family: none)	1-11, 13, 14
Y	JP 11-226949 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 August 1999 (24.08.1999), claims; paragraphs [0001], [0027] (Family: none)	2

☒ 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
26 June, 2014 (26.06.14)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-47412 A (Asahi Kasei Corp.), 12 February 2002 (12.02.2002), claims; paragraph [0001] & US 2001/0047050 A1 & DE 10117715 A	2
Y	JP 2004-300278 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims; paragraph [0002] (Family: none)	2
Y	JP 2007-31505 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; paragraph [0014] (Family: none)	4
Y	JP 2010-270327 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims; paragraph [0021] (Family: none)	4
Y	JP 2011-68874 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; paragraphs [0001], [0109] (Family: none)	9,10
Y	JP 61-76540 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 19 April 1986 (19.04.1986), claims; example 3 (Family: none)	1-11,13,14
Y	WO 2012/093722 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 12 July 2012 (12.07.2012), entire text & US 2013/0261256 A1 & EP 2662397 A1 & KR 10-2013-0086067 A & CN 103314034 A	1-11,13,14
A	JP 2006-291118 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L77/00(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i,
C08L101/06(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（I P C））

Int.Cl. C08L77/00, C08K7/14, C08K9/04, C08L23/08, C08L101/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2005-232239 A（東レ株式会社）2005.09.02, 特許請求の範囲、 [0005][0010][0013][0016]実施例（ファミリーなし）	1-11, 13, 14
Y	JP 2005-320370 A（新日本製鐵株式会社）2005.11.17, 特許請求の 範囲、[0004][0010][0011][0030]-[0032][0037]-[0039]実施例（フ ァミリーなし）	1-11, 13, 14
Y	JP 11-226949 A（旭化成工業株式会社）1999.08.24, 特許請求の範 囲、[0001][0027]（ファミリーなし）	2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

渡辺 陽子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 2 7 9

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	JP 2002-47412 A (旭化成株式会社) 2002. 02. 12, 特許請求の範囲、 [0001] & US 2001/0047050 A1 & DE 10117715 A	2
Y	JP 2004-300278 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004. 10. 28, 特許 請求の範囲、[0002] (ファミリーなし)	2
Y	JP 2007-31505 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2007. 02. 08, 特許請 求の範囲、[0014] (ファミリーなし)	4
Y	JP 2010-270327 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2010. 12. 02, 特許 請求の範囲、[0021] (ファミリーなし)	4
Y	JP 2011-68874 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011. 04. 07, 特許請 求の範囲、[0001][0109] (ファミリーなし)	9, 10
Y	JP 61-76540 A (三井石油化学工業株式会社) 1986. 04. 19, 特許請求 の範囲、実施例 3 (ファミリーなし)	1-11, 13, 14
Y	WO 2012/093722 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2012. 07. 12, 全文 & US 2013/0261256 A1 & EP 2662397 A1 & KR 10-2013-0086067 A & CN 103314034 A	1-11, 13, 14
A	JP 2006-291118 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006. 10. 26, 特許 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15