

(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 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018346 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) C08K 3/28 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071559
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 22 日(22.07.2016)
- (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 2015-149743 2015 年 7 月 29 日(29.07.2015) 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).
- (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, 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 AGING-RESISTANT POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR IMPROVING HEAT AGING-RESISTANCE OF POLYAMIDE RESIN

(54) 発明の名称: 耐熱老化性ポリアミド樹脂組成物、及びポリアミド樹脂の耐熱老化性向上方法

(57) Abstract: The present invention is a polyamide resin composition having heat aging-resistant properties which endure a high-temperature environment for a long period of time exceeding 1000 hours at 200°C, includes a polyamide resin (A), and a polyamide resin (B) having lower oxygen permeability than the polyamide resin (A), has a mass ratio (A)/(B) of the polyamide resin (A) and the polyamide resin (B) of 98/2-60/40, and contains 0.5-20 parts by mass of a metal cyanide salt in general composition (A)_x[M(CN)_y] to a total 100 parts by mass of the polyamide resin (A) and the polyamide resin (B).

(57) 要約: 本発明は、200°Cで1000時間を超える長時間の高温環境に耐える耐熱老化性を有するポリアミド樹脂組成物であり、ポリアミド樹脂(A)と、ポリアミド樹脂(A)より酸素透過率が低いポリアミド樹脂(B)とを含み、ポリアミド樹脂(A)とポリアミド樹脂(B)との質量割合(A)/(B)が98/2~60/40であって、ポリアミド樹脂(A)とポリアミド樹脂(B)の合計100質量部に対して、一般組成式(A)_x[M(CN)_y]の金属シアン化物塩を0.5~20質量部含有するポリアミド樹脂組成物である。



WO 2017/018346 A1

明 細 書

発明の名称：

耐熱老化性ポリアミド樹脂組成物、及びポリアミド樹脂の耐熱老化性向上方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱老化性の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、再現性が劣ることがあり、それぞれ改善の余地があった。

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] ポリアミド樹脂に、200℃で1000時間を超える長時間の高温環境に耐える耐熱老化性を、簡便に安定的に付与できる耐熱老化性向上方法、さらにこれにより得られる耐熱老化性に優れ、かつ機械的物性に優れたポリアミド樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は上述の問題を解決するため、金属シアン化物塩の配合が耐熱老化性を発現できることを見出した。さらに、鋭意研究を重ねた結果、金属シアン化物塩がポリアミド樹脂のガスバリアー性を向上させている可能性が高いとの知見を得た。そして、よりガスバリアー性を高めることを想起し、ベースポリアミド樹脂に補助的に配合してガスバリアー性を高めることができるポリアミド樹脂を探索することにより、本発明に到達したのである。

即ち本発明は、以下の通りである。

[1] ポリアミド樹脂(A)と、ポリアミド樹脂(A)より酸素透過率が低いポリアミド樹脂(B)とを含み、ポリアミド樹脂(A)とポリアミド樹脂(B)とを含有するポリアミド樹脂組成物を提供する。

脂（Ｂ）との質量割合（Ａ）／（Ｂ）が９８／２～６０／４０であって、ポリアミド樹脂（Ａ）とポリアミド樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して、下記一般組成式（１）の金属シアン化物塩を０．５～２０質量部含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。



（一般組成式（１）中、Ｍは、周期表の第５～１０族かつ第４～６周期の遷移金属元素のうちの少なくとも１種、Ａは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちの少なくとも１種、ｙは、３～６の整数、ｘは、 $(y-m)/a$ で求められる数である。ここで、ｍはＭの価数、ａはＡの価数である。）

〔２〕 前記一般組成式（１）のＭが鉄である〔１〕に記載のポリアミド樹脂組成物。

〔３〕 前記一般組成式（１）の金属シアン化物塩が、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸アルカリ金属塩、及びヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）酸アルカリ金属塩から選ばれる１種以上である〔１〕に記載のポリアミド樹脂組成物。

〔４〕 銅化合物を、ポリアミド樹脂（Ａ）とポリアミド樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対し、銅として０．０００１～１質量部含有する〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

〔５〕 ポリアミド樹脂（Ａ）がポリヘキサメチレンアジパミドである〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

〔６〕 ポリアミド樹脂（Ａ）と、ポリアミド樹脂（Ａ）より酸素透過率が低いポリアミド樹脂（Ｂ）とを含み、ポリアミド樹脂（Ａ）とポリアミド樹脂（Ｂ）との質量割合（Ａ）／（Ｂ）が９８／２～６０／４０であって、ポリアミド樹脂（Ａ）とポリアミド樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して、下記一般組成式（１）の金属シアン化物塩を０．５～２０質量部含有させることを特徴とするポリアミド樹脂の耐熱老化性向上方法。



（一般組成式（１）中、Ｍは、周期表の第５～１０族かつ第４～６周期の遷移金属元素のうちの少なくとも１種、Ａは、アルカリ金属及びアルカリ土類

金属のうちの少なくとも１種、 y は、３～６の整数、 x は、 $(y-m)/a$ で求められる数である。ここで、 m は M の価数、 a は A の価数である。)

発明の効果

[0008] 本発明によれば、 200°C の高温環境下で 1000 時間を超えても高い強度を維持できる耐熱老化性に優れたポリアミド樹脂組成物を提供できる。

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。

本発明で用いることができ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物、アミノカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物、これらの共重合物などが挙げられ、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）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド１０１０）、ポリーラウリルラクタム（ポリアミド１２）、ポリー１１ー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）などの脂肪族ー芳香族ポリアミド、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１０Ｔ／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] 本発明におけるポリアミド樹脂としては、ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（A）より酸素透過率が低いポリアミド樹脂（B）とを含み、ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）との質量割合（A）／（B）が98／2～60／40である必要がある。
- [0011] ポリアミド樹脂（A）としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記で例示したポリアミドが使用可能である。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）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド610）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド1010）、ポリアミド6T／11共重合体、ポリアミド10T／11共重合体が好ましい。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）がより好ましく、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）が特に好ましい。
- [0012] 組み合わせの例を挙げると、ポリアミド樹脂（A）がポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）である場合、ポリアミド樹脂（B）としては、ポリカプロアミド（ポリアミド6）など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）、ポリパラキシリレンアジパミド（ポリアミドPXD6）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド6I）、ポリテトラメチレンテレフタルアミド（ポリアミド4T）、ポリペンタメチレンテレフタルアミド（ポリアミド5T）、ポリ-2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド（ポリアミドM-5T）、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）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド11T）、ポリドデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド12T）、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共重合体などの半芳香族ポリアミド、ポリヘキサメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド（ポリアミド6T（H））、ポリビス（3-メチル-4-アミノヘキシル）メタンテレ

フタルアミド（ポリアミドPACMT）、ポリビス（3-メチル-4-アミノヘキシル）メタンイソフタルアミド（ポリアミドPACMI）、ポリビス（3-メチル-4-アミノヘキシル）メタンデカミド（ポリアミドPACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノヘキシル）メタンテトラデカミド（ポリアミドPACM14）などの非晶性ポリアミドが挙げられる。ポリアミド樹脂（B）としては、入手のし易さ、効果の大きさから、ポリカプロアミド（ポリアミド6）、ポリメタキシレンアジパミド（ポリアミドMXD6）、ポリアミド6T／6I共重合体から選ばれることが好ましい。

- [0013] なお、ポリアミド樹脂の酸素透過性は、「福本修 編，ポリアミド樹脂ハンドブック，日刊工業新聞社，p. 113，1988年」に記載された気体透過性のデータや、「M. Salame著，Prediction of gas barrier properties of high polymers，1986年」、「ポリマー・エンジニアリング・アンド・サイエンス（Polymer Engineering and Science），26巻，22号，p. 1543-1546」、「J. Y. Park, D. R. Poul著，Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method，1997年」、「ジャーナル・オブ・メンブレン・サイエンス（Journal of Membrane Science），125巻，p. 23-39」などに教示されているパーマコール値に基づいて判定できる。

また、ポリアミド樹脂の酸素透過率は、実施例の項に記載の方法で測定可能である。

- [0014] ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）の質量割合（A）／（B）は、98／2～60／40であるが、95／5～70／30が好ましく、より好ましくは90／10～75／25である。ポリアミド樹脂（B）が2質量部未満ではポリアミド樹脂（B）の配合効果が発現しにくく、40質量部を超えると、ポリアミド樹脂（A）の本来の特性が損なわれることになる。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）が上記の関係を満たして、本発明の効果を損なわない範囲であれば

、他のポリアミド樹脂を含有しても良い。

[0015] 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。

[0016] 本発明における金属シアン化物塩とは、下記一般組成式（1）で示されるものである。



（一般組成式（1）中、Mは、周期表の第5～10族かつ第4～6周期の遷移金属元素のうちの少なくとも1種、Aは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちの少なくとも1種、yは、3～6の整数、xは、 $(y-m)/a$ で求められる数である。ここで、mはMの価数、aはAの価数である。）

金属シアン化物塩は、水和物であっても構わない。

[0017] 上記一般組成式（1）におけるMは、周期表の第5～10族かつ第4～6周期の遷移金属元素のうちの少なくとも1種であり、好ましい金属元素として、Fe、Co、Cr、Mn、Ir、Rh、Ru、V、Niが挙げられる。金属元素の価数も考慮すると、Fe(II)、Fe(III)、Co(III)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)、V(V)、Co(II)、Ni(II)、Cr(II)が好ましく、より好ましくはCo(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)、Ni(II)であり、特に好ましくは、Fe(II)、Fe(III)である。2種以上の金属が、金属シアン化物塩に存在してよい（例えば、ヘキサシアノコバルト(II)鉄(II)酸カリウム）。Aは、アルカリ金属（例えば、Li、Na、K）及びアルカリ土類金属（例えば、Ca、Ba）のうちの少なくとも1種である。yは、3～6の整数で、xは、金属シアン化物塩が全体的に電気的な中性になるように選択される。つまり、xは、

$(y - m) / a$ で求められる数（ここで、 m は M の価数、 a は A の価数）となる。特に、 y は、 M の配位数に対応し、4～6 が好ましく、6 であることが特に好ましい。

本発明で利用できる金属シアン化物塩の例は、限定されないが、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸ナトリウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）酸ナトリウム、ヘキサシアノコバルト（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノコバルト（ⅠⅠⅠ）酸ナトリウム、ヘキサシアノルテニウム（ⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノコバルト（ⅠⅠⅠ）酸カルシウム、テトラシアノニッケル（ⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノクロム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノイリジウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カルシウム、ヘキサシアノコバルト（ⅠⅠ）酸カリウム、およびヘキサシアノコバルト（ⅠⅠⅠ）酸リチウムが好ましく、より好ましくは取り扱い性、安全性の点で、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸ナトリウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）酸ナトリウムである。

[0018] 本発明において、前記金属シアン化物塩の配合量（含有量）は、ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）の合計 100 質量部に対して、0.5～20 質量部である。金属シアン化物塩の配合量に関して、下限は、好ましくは 1 質量部、より好ましくは 1.5 質量部、さらに好ましくは 2 質量部である。金属シアン化物塩の配合量に関して、上限は、好ましくは 15 質量部、より好ましくは 13 質量部、さらに好ましくは 12 質量部である。

0.5 質量未満では、耐熱老化性の発現効果がほとんどなく、20 質量部を超えても、耐熱老化性の発現効果がさらに増大することはない。前記金属シアン化物塩は、20 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。

金属シアン化物塩が水和物の場合、この配合量は、水和水も含めた化合物としての質量で考える。

[0019] 本発明においては、前記の金属シアン化物塩以外に、公知の熱安定剤も使用することができる。

以下の各成分の含有量に関する記載において、「ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）の合計１００質量部」を、「ポリアミド樹脂１００質量部」と略記する。

[0020] 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。銅化合物の含有量は、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。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。より好ましい含有量は、０．０００５～１質量部であり、さらに好ましい含有量は、０．０００５～０．２質量部である。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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級アリールアミンもアミン系酸化防止剤として挙げるることができる。第2級アリールアミンとは、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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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ル、ピペリジニルまたはピペラジノン化合物、および置換アルコキシ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。

[0032] 本発明においては、第2級アリールアミンと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級アリー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、0.5～1

0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。

[0033] 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、ポリアミド樹脂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。

[0034] 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（A）とポリアミド樹脂（B）と金属シアン化物塩の合計で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。

[0035] 本発明における前記金属シアン化物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。

[0036] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、後記の実施例の項に記載の熱老化試験において、200℃、2000時間の熱処理後も引張強度保持率が50%以上であるという非常に優れた耐熱老化性を有する。

[0037] 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にすることができる。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。

[0038] 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、ベアリングリテーナー、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。

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

[0039] 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。

[0040] (1) 使用原料

・ ポリアミド66：相対粘度RV=2.7、ローディア社製 Stabamid 27AE1K、(酸素透過率 $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)

・ ポリアミド6：相対粘度RV=2.5、集盛社製 TP-4208、(酸素透過率 $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)

・ ポリアミドMXD6：相対粘度RV=2.1、東洋紡社製 T-600、(酸素透過率 $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)

・ ポリアミド6T/6I：相対粘度RV=2.1、EMS社製 グリボリー G21、(酸素透過率 $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)

・ ポリアミド1010：相対粘度RV=2.5、アルケマ社製 Hiprolon 200NN、(酸素透過率 $530 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)

・ フェロシアン化カリウム・3水和物（ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム・3水和物）：和光純薬社製 純度99%

・ フェリシアン化カリウム（ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム）：和光純薬社製 純度99%

・ フェロシアン化ナトリウム・10水和物（ヘキサシアノ鉄(II)酸ナトリウム・10水和物）：和光純薬社製 純度99%

・ 酸化鉄(II)：和光純薬社製

・ フェノール系酸化防止剤：BASF社製 イルガノックス245

・ 臭化第二銅：和光純薬社製 純度99.9%

・ ガラスファイバー：日本電気硝子社製 T-275H

[0041] (2) 試験方法

・引張強度、引張破断伸度：東芝機械社 I S - 1 0 0 を用い、シリンダー 2 8 0 ° C に設定し、金型温度 9 0 ° C の条件で成形品を得た後に、I S O 5 2 7 - 1 , 2 に従って測定した。

[0042] ・酸素透過率：J I S K 7 1 2 6 - 1 : 2 0 0 6 (差圧法) に準じた差圧式ガス・蒸気透過率測定装置ガス測定装置 (装置：G T R テック・ヤナコテクニカルサイエンス社製 G T R - 3 0 X A D 2 , G 2 7 0 0 T ・ F , 検出器：ガスクロマトグラフ [熱伝導度検出器]) にて、温度条件：2 3 ° C ± 2 ° C、気圧：1 a t m、ガス：酸素ガス (乾燥状態)、透過面積：1 5 . 2 × 1 0 ⁻⁴ m² (φ 4 . 4 × 1 0 ⁻² m) にて試験を実施した。

測定サンプルは、次のようにして作製した。東芝機械社 I S - 1 0 0 を用い、シリンダー 2 8 0 ° C に設定し、金型温度 9 0 ° C の条件で 1 0 0 m m × 1 0 0 m m × 2 m m 厚みの成形品を得た。そのサンプルを、油圧式ヒートプレス機 (神藤金属工業所社製 型式 W I C) にて、温度条件 2 8 0 ° C で 1 分間、プレスすることで厚み 1 5 0 μ m ~ 4 0 0 μ m のフィルムを作製した。さらに、フィルムを打ち抜くことで試験片を得た後に、酸素透過率測定に供した。

[0043] ・熱老化試験：I S O 2 5 7 8 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 N H - 4 0 1 S) において試験片を熱処理した。2 0 0 ° C 環境下で所定の試験時間 (1 0 0 0 時間、2 0 0 0 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、I S O 5 2 7 - 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。

[0044] 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 1 0 0 % としたときの 1 0 0 0 時間、2 0 0 0 時間熱処理した後の保持率である。

[0045] 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 S T S 3 5) を用いて、表 1、2 に記載の割

合（質量割合）で配合し、熔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℃で4時間以上乾燥した後に使用した。評価結果を表1、2に示す。

[0046] [表1]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成	PA66	62	57	57	62	57	57	55	59	52.5	57
	PA6	5	10						10	10	10
	MXD6			10							
	PA6T/6I				5	10	10	10			
	PA1010										
	ヘキサアノ鉄(II)酸カウム・3水和物	3	3	3	3	3	3		1	7.5	
	ヘキサアノ鉄(III)酸カウム							5			
	ヘキサアノ鉄(II)酸ナトリウム・10水和物										3
	酸化鉄(II)										
	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
組成物特性	臭化第二銅	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
	酸素透過率 (cm ³ ・mm/m ² ・day・atm)										
	ポリアミドA	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	ポリアミドB	40	40	0.1	30	30	30	30	40	40	40
	初期(熱処理無し)										
	引張強度(MPa)	167	167	187	164	167	165	170	185	164	185
	引張破断伸び(%)	2.6	2.8	2.8	2.6	2.8	2.8	2.8	2.7	2.1	2.8
	200℃×1000時間熱処理後										
	引張強度(MPa)	176	192	195	140	147	142	145	184	169	188
組成物特性	引張破断伸び(%)	2.0	2.7	2.3	1.8	1.8	1.6	1.7	2.6	2.1	2.7
	引張強度保持率(%)	105	115	104	85	88	86	85	99	103	102
	引張破断伸び保持率(%)	77	96	82	69	64	57	61	96	100	96
	200℃×2000時間熱処理後										
	引張強度(MPa)	101	133	159	110	141	125	140	140	110	132
	引張破断伸び(%)	1.3	1.4	1.9	1.5	1.7	1.5	1.7	1.6	1.3	1.4
	引張強度保持率(%)	60	80	85	67	84	76	82	76	67	71
	引張破断伸び保持率(%)	50	50	68	58	61	54	61	59	62	50

[0047]

[表2]

		実施例					比較例					
		11	12	13	1	2	3	4	5	6		
組成	PA66	52			67	57	62		57	60		
	PA6	15	62	57				57	10	10		
	MXD6			10								
	PA6T/6I		5									
	PA1010					10	5	10				
	ヘキサア/鉄(II)酸カリウム・3水和物	3	3	3	3	3	3	3				
	ヘキサア/鉄(III)酸カリウム											
	ヘキサア/鉄(II)酸ナトリウム・10水和物											
	酸化鉄(II)								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		
組成物特性	臭化第二銅	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		
	酸素透過率 (cm ³ ・mm/m ² ・day・atm)											
	ポリアミドA	80	40	40	80	80	80	40	80	80		
	ポリアミドB	40	30	0.1	—	530	530	530	40	40		
	初期(熱処理無し)											
	引張強度 (MPa)	175	165	175	193	173	176	185	145	187		
	引張破断伸び (%)	2.6	2.8	2.5	2.8	2.8	2.6	2.8	1.6	3.7		
	200℃×1000時間熱処理後											
	引張強度 (MPa)	180	168	170	143	157	162	168	132	126		
	引張破断伸び (%)	2.4	2.0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.5	1.2		
	引張強度保持率 (%)	103	102	97	74	91	92	91	91	67		
	引張破断伸び保持率 (%)	92	71	72	64	64	69	64	94	32		
	200℃×2000時間熱処理後											
	引張強度 (MPa)	155	125	140	63	68	79	85	15	60		
	引張破断伸び (%)	2.3	1.2	1.1	1.0	0.8	0.8	0.8	0.2	0.7		
	引張強度保持率 (%)	89	74	82	33	39	45	46	10	32		
	引張破断伸び保持率 (%)	88	60	61	36	29	31	29	13	19		

[0048] 実施例1～11は、ポリアミド66にポリアミド66よりも酸素透過率の低いポリアミドをブレンドした系であるが、何れも初期（熱処理前）の引張強度、引張破断伸びも高く、200℃で1000時間、2000時間熱処理後の引張強度保持率、引張破断伸び保持率も高い値を示している。

実施例12及び13は、ポリアミド6にポリアミド6よりも酸素透過率の低いポリアミドをブレンドした系であるが、何れも初期（熱処理前）の引張強度、引張破断伸びも高く、200℃で1000時間、2000時間熱処理後の引張強度保持率、引張破断伸び保持率も高い値を示している。

比較例1は、ポリアミド66のみの系であるが、200℃で1000時間熱処理後の引張強度保持率、引張破断伸び保持率は高い値を示しているものの

、200℃で2000時間処理後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率は低下する傾向がある。

比較例2、3は、ポリアミド66にポリアミド66よりも酸素透過率の高いポリアミドをブレンドした系であるが、200℃で1000時間処理後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率は高い値を示しているものの、200℃で2000時間処理後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率は低下する傾向がある。

比較例4は、ポリアミド6にポリアミド6よりも酸素透過率の高いポリアミドをブレンドした系であるが、200℃で1000時間処理後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率は高い値を示しているものの、200℃で2000時間処理後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率は低下する傾向がある。

比較例5は、金属シアン化物塩を添加せず、酸化鉄(II)を添加した例であるが、初期の引張強度、引張破断伸度が実施例と比較して低下しており、200℃で2000時間処理後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率は大きく低下している。

比較例6は、金属シアン化物塩を添加しない例であるが、200℃で1000時間処理後の引張強度保持率、引張破断伸度保持率は大きく低下している。

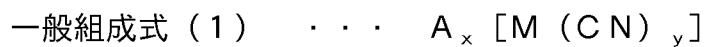
産業上の利用可能性

[0049] 本発明によれば、ポリアミド樹脂に200℃程度の高湿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（A）と、ポリアミド樹脂（A）より酸素透過率が低いポリアミド樹脂（B）とを含み、ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）との質量割合（A）／（B）が $98/2 \sim 60/40$ であって、ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、下記一般組成式（1）の金属シアン化物塩を0.5～20質量部含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。
- 一般組成式（1） $\cdots A_x [M(CN)_y]$
- （一般組成式（1）中、Mは、周期表の第5～10族かつ第4～6周期の遷移金属元素のうちの少なくとも1種、Aは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちの少なくとも1種、yは、3～6の整数、xは、 $(y-m)/a$ で求められる数である。ここで、mはMの価数、aはAの価数である。）
- [請求項2] 前記一般組成式（1）のMが鉄である請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記一般組成式（1）の金属シアン化物塩が、ヘキサシアノ鉄（Ⅰ）酸アルカリ金属塩、及びヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）酸アルカリ金属塩から選ばれる1種以上である請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] 銅化合物を、ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）の合計100質量部に対し、銅として0.0001～1質量部含有する請求項1～3のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] ポリアミド樹脂（A）がポリヘキサメチレンアジパミドである請求項1～4のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] ポリアミド樹脂（A）と、ポリアミド樹脂（A）より酸素透過率が低いポリアミド樹脂（B）とを含み、ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）との質量割合（A）／（B）が $98/2 \sim 60/40$ であって、ポリアミド樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）の合計10

0質量部に対して、下記一般組成式(1)の金属シアン化物塩を0.5～20質量部含有させることを特徴とするポリアミド樹脂の耐熱老化性向上方法。



(一般組成式(1)中、Mは、周期表の第5～10族かつ第4～6周期の遷移金属元素のうちの少なくとも1種、Aは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちの少なくとも1種、yは、3～6の整数、xは、 $(y-m)/a$ で求められる数である。ここで、mはMの価数、aはAの価数である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/00(2006.01)i, C08K3/16(2006.01)i, C08K3/28(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, C08K3/16, C08K3/28

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-270318 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims; paragraphs [0008], [0041]; example 5 (Family: none)	1, 4-6
Y	JP 2007-231094 A (Unitika Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims; paragraphs [0002], [0041]; example 3 (Family: none)	1, 4-6
Y	JP 5-98153 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 20 April 1993 (20.04.1993), claims; paragraph [0023]; example 2 (Family: none)	1, 4-6

☒ 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
20 September 2016 (20.09.16)

Date of mailing of the international search report
25 October 2016 (25.10.16)

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/JP2016/071559

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3519595 A (Farbenfabriken Bayer AG), 07 July 1970 (07.07.1970), claims; examples & GB 1177103 A & DE 1257425 B & FR 1517382 A	1, 4-6
A	JP 2012-500305 A (Invista Technologies S.a.r.l.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; paragraphs [0057], [0058]; examples & US 2011/0200784 A1 claims; paragraphs [0057] to [0060]; examples & WO 2010/019746 A2 & EP 2318460 A1	1-6
A	JP 62-290759 A (Kuraray Co., Ltd.), 17 December 1987 (17.12.1987), claims (Family: none)	1-6
E,X	JP 2016-138192 A (Toyobo Co., Ltd.), 04 August 2016 (04.08.2016), claims (Family: none)	1-6
P,X	JP 2016-53150 A (Toyobo Co., Ltd.), 14 April 2016 (14.04.2016), claims & WO 2015/178417 A1 & TW 201602238 A	1-6

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, C08K3/16(2006.01)i, C08K3/28(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, C08K3/16, C08K3/28

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus/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
Y	JP 2010-270318 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2010.12.02, 特許請求の範囲、[0008][0041]、実施例5（ファミリーなし）	1, 4-6
Y	JP 2007-231094 A（ユニチカ株式会社）2007.09.13, 特許請求の範囲、[0002][0041]、実施例3（ファミリーなし）	1, 4-6
Y	JP 5-98153 A（三菱化成株式会社）1993.04.20, 特許請求の範囲、[0023]、実施例2（ファミリーなし）	1, 4-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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

20.09.2016

国際調査報告の発送日

25.10.2016

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）

渡辺 陽子

4 J

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	US 3519595 A (F a r b e n f a b r i k e n B a y e r A k t i e n g e s e l l s c h a f t) 1970.07.07, claims, examples & GB 1177103 A & DE 1257425 B & FR 1517382 A	1, 4-6
A	JP 2012-500305 A (インビスタ テクノロジーズ エス エイ ア ール エル) 2012.01.05, 特許請求の範囲、[0057][0058]、実施例 & US 2011/0200784 A1(claims, [0057]-[0060], examples) & WO 2010/019746 A2 & EP 2318460 A1	1-6
A	JP 62-290759 A (株式会社クラレ) 1987.12.17, 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-6
E X	JP 2016-138192 A (東洋紡株式会社) 2016.08.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
P X	JP 2016-53150 A (東洋紡株式会社) 2016.04.14, 特許請求の範囲 & WO 2015/178417 A1 & TW 201602238 A	1-6