

(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  
2018年4月26日(26.04.2018)



(10) 国際公開番号

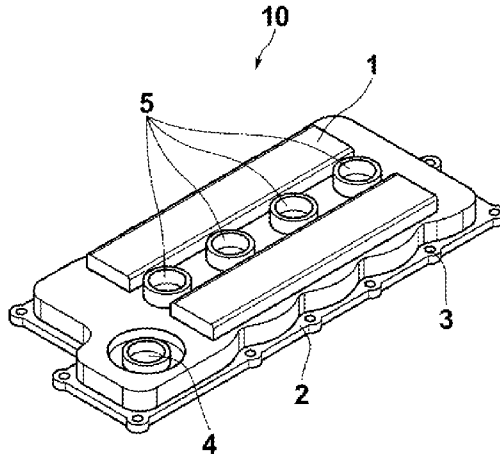
WO 2018/074495 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 77/06 (2006.01) F02F 1/24 (2006.01)  
A47C 7/38 (2006.01) F02F 7/00 (2006.01)  
B60K 5/12 (2006.01) F02M 35/12 (2006.01)  
B60N 2/80 (2018.01) F16F 15/08 (2006.01)  
C08K 7/14 (2006.01) F16H 7/02 (2006.01)  
F02F 1/00 (2006.01) F16H 7/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037610
- (22) 国際出願日: 2017年10月17日(17.10.2017)
- (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 2016-205310 2016年10月19日(19.10.2016) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小西 美穂 (KONISHI, Miho); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 森 勇樹 (MORI, Yuki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 柳田 征史, 外 (YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-3 新横浜KSビル7階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a polyamide resin composition with excellent fluidity, mechanical strength, and creep behavior. [Solution] A polyamide resin composition comprising a polyamide resin (A) and an inorganic filler material (B), wherein: the polyamide resin (A) includes at least 90 mass% of polyamide 66 relative to 100 mass% of the polyamide resin, and the polyamide resin composition includes at least 30 mass% of the inorganic filler material (B) relative to 100 mass% of the composition; the solidification point of the polyamide resin composition is 210 °C or higher; the spiral flow distance of the polyamide resin composition is 60 cm or longer when the amount of the inorganic filler material is 30 mass% to less than 40 mass%, is 40 cm or longer when said amount is 40 mass% to 50 mass% inclusive, and is 20 cm or longer when said amount is more than 50 mass% to 70 mass%; the polyamide resin composition exhibits a strain



WO 2018/074495 A1

(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, JO, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 一 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則 48.2(h))

---

of 3.8% or lower in a tensile creep test of 1000 hours at 120 ° C and 60 MPa; and the relative viscosity (VR) in formic acid of the polyamide resin composition is  $30 < VR < 40$ .

(57) 要約: 【課題】ポリアミド樹脂組成物を、流動性、機械的強度およびクリープ特性に優れるものとする。【解決手段】(A)ポリアミド樹脂と(B)無機充填材を含むポリアミド樹脂組成物であって、(A)ポリアミド樹脂がポリアミド66をポリアミド樹脂100質量%に対して90質量%以上含み、(B)無機充填材をポリアミド樹脂組成物100質量%に対して30質量%以上含み、ポリアミド樹脂組成物の固化点が210°C以上で、ポリアミド樹脂組成物のスパイラルフロー値が、無機充填材の含有量が30質量%以上40質量%未満の場合60cm以上、含有量が40質量%以上50質量%以下の場合40cm以上、含有量が50質量%より大きく70質量%以下の場合20cm以上であり、ポリアミド樹脂組成物の120°C、60MPaにおける1000時間引張クリープ試験における歪が3.8%以下、ポリアミド樹脂組成物のギ酸相対粘度(VR)を $30 < VR < 40$ とする。

## 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、流動性、機械的強度およびクリープ特性に優れるポリアミド樹脂組成物に関するものである。

### 背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、優れた機械的特性（機械的強度、剛性や耐衝撃性など）、耐熱性、耐薬品性を有することから、衣料、産業資材、自動車、電気および電子部品、その他の工業製品といった様々な産業分野で利用されている。

特に、近年は、燃費向上のための自動車部品の軽量化を目的とした薄肉化や、電気および電子部品の小型化、精密化に伴い、良流動性が求められている。

[0003] 流動性を改良するため、一般的には粘度の調整が行われており、特許文献1では、98%濃硫酸溶液中の相対粘度2.3以下のポリアミド樹脂組成物と繊維状強化材を用いることにより、流動性と剛性を保持できることが記載されている。しかしながら、濃硫酸相対粘度2.3以下を保持するためにはギ酸相対粘度VRは30を切る必要があり、当該文献ではこのVRを確保するために、分岐ポリマーやポリアミド6を添加する必要がある（硫酸相対粘度2.35±0.25のギ酸相対粘度は27±2）。このため、濃硫酸相対粘度を2.3以下にすることにより流動性の改善や、繊維状強化材によって剛性は保持できるものの、強度や、クリープ特性は低下してしまう問題があった。

[0004] また、低分子量のポリアミドは重合時に分子量調整剤（例えば、モノカルボン酸、モノアミン等）を添加することによっても生産することができる。しかし、この方法では、例えばジカルボン酸あるいはモノカルボン酸を添加した場合、得られるポリアミドの末端アミノ基含有量は極度に低い物しか得ら

れず、そのためガラス繊維を配合した際にポリアミドとガラス繊維との濡れ性が悪くなり望みどおりの機械強度、クリープ特性が得られないという問題がある。

[0005] 特許文献2には、ガラス繊維を50質量%添加したPA66の熔融粘度が40～150Pa秒の範囲であるポリアミド組成物を使用することによって、成形性および外観を改善することが記載されているが、長期特性であるクリープ特性には言及していない。また、当該範囲の熔融粘度をガラス繊維50質量%添加で達成するためには、樹脂そのもののギ酸相対粘度VRを30未満に下げないと達成できないため、クリープ特性は達成できないことが推測される。

[0006] また、特許文献3には、ポリアミド樹脂100質量部に対してアミド基1個当たりの炭素原子数が15以上30以下かつ数平均分子量が2000以上9000以下のポリアミドオリゴマーを1～20質量部配合してなるポリアミド樹脂組成物が成形時における流動性が優れることが記載されている。しかし、低分子量のポリアミドを添加することにより、引張強度や曲げ強度といった機械物性の低下が引き起こされたり、成形時に熱安定性が低下するために、成形機内での滞留により、ガス発生やモールドデポジットという問題を引き起こすという問題がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開平4-77554号公報

特許文献2：特開2006-56938号公報

特許文献3：特開2010-31210号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のように、特許文献1の方法では、流動性を向上することはできるが、機械的強度を保持するには充分ではなく、特許文献2や3の方法では、機

械的強度を維持しつつ、流動性を向上させるという点では充分ではなく、また、クリープ特性も低い。

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、薄肉化された自動車部品等に好適で、反りが少なく、長期使用時に信頼性の高い自動車部品等に好適なポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、(A)ポリアミド樹脂と(B)無機充填材を含むポリアミド樹脂組成物であって、

(A)ポリアミド樹脂がポリアミド66をポリアミド樹脂100質量%に対して90質量%以上含み、(B)無機充填材をポリアミド樹脂組成物100質量%に対して30質量%以上含み、

ポリアミド樹脂組成物の固化点が210℃以上で、

ポリアミド樹脂組成物の、キャビティー幅10mm厚み2mmの平板スパイラル金型におけるスパイラルフロー値が、(B)無機充填材の含有量が30質量%以上40質量%未満の場合、設定温度285℃、金型温度80℃、射出圧力70MPaの条件下で60cm以上、(B)無機充填材の含有量が40質量%以上50質量%以下の場合、設定温度285℃、金型温度80℃、射出圧力70MPaの条件下で40cm以上、(B)無機充填材の含有量が50質量%より大きく70質量%以下の場合、設定温度295℃、金型温度80℃、射出圧力70MPaの条件下で20cm以上であり、

ポリアミド樹脂組成物の120℃、60MPaにおける1000時間引張クリープ試験における歪が3.8%以下で、

ポリアミド樹脂組成物のギ酸相対粘度VRが $30 < VR < 40$ である。

[0010] ISO 527に準拠して測定される引張強度が(B)無機充填材の含有量が30質量%以上40質量%未満の場合、195MPaより大きく、(B)無機充填材の含有量が40質量%以上50質量%以下の場合、240MPaより大きく、(B)無機充填材の含有量が50質量%より大きく70質量%以下の場合、250MPaより大きいことが好ましい。

- [0011] (B) 無機充填材はガラス繊維であることが好ましい。  
ガラス繊維の平均短径は12  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。  
ガラス繊維は、集束剤として酸共重合体を含むことが好ましい。
- [0012] (B) 無機充填材は、アミノシラン類により表面処理されたものであることが好ましい。
- [0013] 本発明のシリンダーヘッドカバーは、上記本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなるものである。
- [0014] 本発明のオイルパンは、上記本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなるものである。
- [0015] また、本発明のエンジンマウントまたはトルクロッドは、上記本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなるものである。
- [0016] 本発明のヘッドレスト部品は、上記本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなるものである。
- [0017] 本発明のレゾネーターは、上記本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなるものである。
- [0018] 本発明のタイミングチェーン部品またはタイミングベルト部品は、上記本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなるものである。

### 発明の効果

- [0019] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、流動性を有し、かつ機械的強度やクリープ特性に優れるので、薄肉でありながら、低反り、長期使用時に高い信頼性が必要とされる自動車部品等の成形に好適に用いることができる。

### 図面の簡単な説明

- [0020] [図1]図1はシリンダーヘッドカバーの概略斜視図である。  
[図2]図2は曲げクリープ試験の切削個所の概略図である。

### 発明を実施するための形態

- [0021] 本発明について、以下具体的に説明する。

[ (A) ポリアミド樹脂]

ポリアミドとは、一般に分子内に繰り返し単位としてアミド結合 ( $-\text{CO}$

—NH—)を有する高分子を指す。ポリアミド66は、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によって得られるポリアミドであり、耐熱性、機械強度、クリープ特性に優れるため、自動車、機械、電気製品の機能部品に用いられている。(A)ポリアミド樹脂はポリアミド66(ポリヘキサメチレンジアミパミド)をポリアミド樹脂100質量%に対して90質量%以上含む。ポリアミド66を90質量%以上含むことにより、固化点を制御しながら、機械強度、クリープ強度を確保することができる。

[0022] (A)ポリアミド樹脂としては、ポリアミドが10質量%未満の範囲であって、ポリアミド樹脂組成物の固化点を210℃未満にしない範囲で、ポリアミド66以外の他の形成モノマーとの共重合体もしくは他のポリアミドとのブレンド物を用いてもよい。このような共重合体およびブレンド物としては、例えば、ポリアミド4(ポリ $\alpha$ -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56(ポリペンタメチレンアジパミド)、ポリアミド410(ポリテトラメチレンセバカミド)、ポリアミド412(ポリテトラメチレンドデカミド)、ポリアミド610(ポリヘキサメチレンセバカミド)、ポリアミド612(ポリヘキサメチレンドデカミド)、ポリアミド1010(ポリデカメチレンセバカミド)、ポリアミド1012(ポリデカメチレンドデカミド)、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)、およびポリアミド6I(ポリヘキサメチレンイソフタルアミド)等との共重合、あるいはブレンド物をあげることができる。

[0023] ポリアミド樹脂の末端基には、一般にアミノ基またはカルボキシル基が存在する。特に限定されないが、本発明に用いる(A)ポリアミド樹脂のアミノ末端基量とカルボキシル末端基量との総量に対するアミノ末端基量の比[アミノ末端基量/(アミノ末端基量+カルボキシル末端基量)]は、0.3以上1.0未満であることが好ましく、0.3以上0.8以下がより好まし

く、0.3以上0.6以下がさらに好ましい。末端基量の比が上記範囲内であることにより、ポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の、色調、機械的強度、および耐振動疲労特性がより優れる傾向にある。

[0024] ポリアミド樹脂のアミノ末端基量は、好ましくは10~100  $\mu\text{mol/g}$ であり、より好ましくは15~80  $\mu\text{mol/g}$ であり、さらに好ましくは30~80  $\mu\text{mol/g}$ である。アミノ末端基量が上記範囲内であることにより、ポリアミド樹脂組成物の機械的強度がより優れる傾向にある。

[0025] ここで、アミノ末端基量およびカルボキシル末端基量の測定方法としては、 $^1\text{H-NMR}$ 法や滴定法が挙げられる。 $^1\text{H-NMR}$ 法においては、各末端基に対応した特性シグナルの積分値によって求めることができる。滴定法においては、アミノ末端基については、ポリアミド樹脂のフェノール溶液を0.1 N塩酸で滴定する方法、カルボキシル末端基については、ポリアミド樹脂のベンジルアルコール溶液を0.1 N水酸化ナトリウムで滴定する方法等が挙げられる。

[0026] ポリアミド樹脂の末端基の濃度の調整方法としては、公知の方法を用いることができる。調整方法としては、特に限定されないが、例えば、末端調整剤を用いる方法が挙げられる。具体例として、ポリアミドの重合時に所定の末端濃度となるように、モノアミン化合物、ジアミン化合物、モノカルボン酸化合物、およびジカルボン酸化合物からなる群より選択される1種以上の末端調整剤を添加することが挙げられる。末端調整剤の溶媒への添加時期については、末端調整剤として本来の機能を果たす限り特に限定されず、例えば、上記したポリアミドの原料を溶媒に添加する際があり得る。

[0027] 上記モノアミン化合物としては、特に限定されないが、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、ステアシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミンおよび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および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、ジフェニルアミンおよびナフチルアミン等の芳香

族モノアミン、並びにこれらの任意の混合物などが挙げられる。中でも、反応性、沸点、封止末端の安定性や価格などの観点から、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およびアニリンが好ましい。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] 上記ジアミン化合物は、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。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0029] 上記モノカルボン酸化合物としては、特に限定されないが、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、トリデシル酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸およびイソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 $\alpha$ -ナフタレンカルボン酸、 $\beta$ -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸およびフェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸などが挙げられる。本実施の形態では、これらのカルボン酸化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] 上記ジカルボン酸化合物としては、特に限定されないが、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、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸およびスベリン酸など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および1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、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

、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸および4,4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸から誘導される単位（ユニット）が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] (A) ポリアミド樹脂には、流動改善剤を含むことが好ましい。流動改善剤を含有することにより、スパイラルフロー値やギ酸相対粘度VRを所望の範囲とすることができ、優れた流動性と外観、可塑性性が得られる。

[0032] 流動改善剤としては、具体的にはStruktol TR-063A (Struktol of America社製)、脂肪酸ジエステルであるリオノン DEH-40 (Lion Corporation製)等を挙げることができる。

これらの流動改善剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせてもよい。

[0033] 本発明で用いられる流動改善剤の配合量は、用いる流動改善剤の種類にもよるが、流動性と外観、可塑性性の観点から、ポリアミド樹脂組成物100質量%に対して0.1~10質量%である。より好ましくは0.3~5質量%、さらに好ましくは0.3~3質量%、特に好ましくは0.3~2.5質量%である。

[0034] (ギ酸相対粘度VR)

ギ酸相対粘度VRは、実施例に示す測定方法により、ポリアミド樹脂組成物をギ酸に加え、可溶分の粘度とギ酸自身の粘度とを比較することによって得られる。ギ酸相対粘度(VR)の範囲は $30 < VR < 40$ であり、 $32 < VR < 38$ が好ましい。VRを40未満とすることにより、流動性を確保でき、薄肉成形品を作製することができる。また、VRを30よりも大きくすることで、成形時に、計量時間安定化や、ノズル先から樹脂が流れ出ることを抑制することができ、機械強度を大幅に向上させ、熱安定性の低下によるガス発生やモールドデポジットの原因を排除することができる。

[0035] 本発明の(A)ポリアミド樹脂の配合量は、流動性と機械強度の観点から

、ポリアミド樹脂組成物100質量%に対して30質量%～70質量%未満である。より好ましくは40質量%～70質量%未満、さらに好ましくは50質量%～70質量%未満である。

[0036] [(B) 無機充填材]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、(B) 無機充填材を含む。無機充填材を含有することにより、優れた機械的強度と剛性が得られる。

無機充填材としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ケイ酸カルシウム繊維、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、カオリン、マイカ、ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、リン酸一水素カルシウム、ワラストナイト、シリカ、ゼオライト、アルミナ、ベーマイト、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸ナトリウム、ケイ酸マグネシウム、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、黄銅、銅、銀、アルミニウム、ニッケル、鉄、フッ化カルシウム、雲母、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母およびアパタイトが挙げられる。

これらは、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] 上記例示した中でも、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的強度および剛性を増大させる観点から、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、リン酸一水素カルシウム、ワラストナイト、シリカ、カーボンナノチューブ、グラファイト、フッ化カルシウム、モンモリロナイト、チタン酸カリウム、膨潤性フッ素雲母およびアパタイトよりなる群から選択される1種以上が好ましい。より好ましくは、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ワラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウムおよびチタン酸カリウムからなる群より選択される1種以上であり、特にガラス繊維が好まし

い。

[0038] 上記ガラス繊維や炭素繊維のうち、優れた機械的特性をポリアミド樹脂組成物に付与できる観点から、ポリアミド樹脂組成物中において、数平均繊維短径が $3\sim 30\ \mu\text{m}$ であり、重量平均繊維長が $100\sim 750\ \mu\text{m}$ であり、および重量平均繊維長と数平均繊維短径とのアスペクト比（重量平均繊維長を数平均繊維短径で除した値）が $10\sim 100$ であるものがさらに好ましい。

[0039] また、ガラス繊維や炭素繊維は、断面が円形状であっても、扁平状（楕円状、繭型形状など）であってもよい。扁平状であると、低反り性の観点で好ましい。

ガラス繊維の繊維径は、扁平状の場合は、優れた機械的強度と外観、低反り性の観点から、数平均繊維短径（平均短径ともいう）が $3\sim 15\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $4\sim 12\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $5\sim 11\ \mu\text{m}$ である。

[0040] また、上記ウォラストナイトのうち、優れた機械的特性をポリアミド樹脂組成物に付与できるという観点から、ポリアミド樹脂組成物中において、数平均繊維短径が $3\sim 30\ \mu\text{m}$ であり、重量平均繊維長が $10\sim 500\ \mu\text{m}$ であり、およびアスペクト比が $3\sim 100$ であるものがさらに好ましい。

[0041] また、上記タルク、マイカ、カオリン、および窒化珪素のうち、優れた機械的特性をポリアミド樹脂組成物に付与できるという観点から、ポリアミド樹脂組成物中における数平均粒子径が $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ であるものがさらに好ましい。

[0042] ここで、数平均繊維短径、数平均粒子径および重量平均繊維長は、以下の方法により測定することができる。

ポリアミド樹脂組成物を電気炉に入れて、含まれる有機物を焼却処理し、残渣分から、 $100$ 本以上の無機充填材を任意に選択し、SEM（走査型電子顕微鏡、Scanning Electron Microscope）やマイクロスコープで観察して、これらの無機充填材の繊維短径および粒子径を測定することにより数平均

繊維短径および数平均粒子径を測定する。併せて、倍率1000倍でのSEMやマイクロスコブ写真を用いて繊維長を計測することにより重量平均繊維長を求めることができる。さらに具体的には、ポリアミド樹脂組成物を約1g測り、電気炉のつぼに入れて650℃で4時間燃焼させ、冷却後、残った繊維をガラスプレートの上に載せ、マイクロスコブ（キーエンス社製 デジタルマイクロスコブ VHX-5000、倍率：1000倍）にて、任意に選択した無機充填材の数平均繊維短径、数平均粒子径および重量平均繊維長を測定することができる。

[0043] (B) 無機充填材は、シランカップリング剤などにより表面処理を施してもよい。

シランカップリング剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランおよびN- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -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； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランおよび $\gamma$ -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；ノボラックエポキシシラン等のエポキシシラン類；ビニルシラン類が挙げられる。

特に、上記の列挙成分から選択される1種以上であることが好ましく、ポリアミドとの濡れ性による機械強度向上の観点から、アミノシラン類であることがより好ましい。

[0044] また、ガラス繊維および炭素繊維については、さらに集束剤として、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体とカルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を除く不飽和ビニル単量体とを構成単位として含む酸共重合体、エポキシ化合物、ポリカルボジイミド化合物、ポリウレタン樹脂、アクリル酸のホモポリマー、アクリル酸とその他共重合性モノマーとのコポリマー、並びにこれらの第1級、第2級および第3級アミンとの塩などを含んでもよい。これらは、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記集束剤は、よりクリープ強度を向上することができる観点か

ら、上記酸共重合体を含むことが好ましい。

[0045] ガラス繊維および炭素繊維は、公知のガラス繊維および炭素繊維の製造工程において、連続的に反応させることにより得られる。

具体的には、ローラー型アプリケーターなどの公知の方法を用いて、集束剤をガラス繊維および炭素繊維に付与して製造した繊維ストランドを乾燥することによりガラス繊維および炭素繊維が得られる。

繊維ストランドはロービングとしてそのまま使用してもよく、さらに切断工程を行いチョップドガラスストランドとして使用してもよい。

[0046] 集束剤は、ガラス繊維または炭素繊維100質量%に対し、固形分率として0.2~3質量%相当を付与（添加）することが好ましく、より好ましくは0.3~2質量%相当を付与（添加）する。

[0047] ガラス繊維および炭素繊維の集束を維持する観点から、集束剤の添加量が、ガラス繊維または炭素繊維100質量%に対し、固形分率として0.2質量%以上相当であることが好ましい。一方、本発明のポリアミド樹脂組成物の熱安定性向上の観点から、3質量%以下相当であることが好ましい。また、ストランドの乾燥は切断工程後に行ってもよく、またはストランドの乾燥後に切断工程を行ってもよい。

[0048] 本発明で用いられる無機充填材の配合量は、機械的強度と外観の観点から、ポリアミド樹脂組成物100質量%に対して30%以上であり、30~70質量%であることが好ましく、より好ましくは30~65%、さらに好ましくは30~60%である。

[0049] [(D) 滑剤]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、流動性や外観をより一層向上させる観点から(D)滑剤を含んでいてもよい。

滑剤としては、特に限定されないが、例えば、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、ポリエチレンワックスなどが挙げられる。優れた外観と成形加工性の観点から、中でも脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸アミドから選ばれる1種以上が好ましく、2種以上を併用することがより好まし

く、脂肪酸金属塩と脂肪酸エステルを併用することがさらに好ましい。

[0050] 脂肪酸とは、脂肪族モノカルボン酸を示す。特に、炭素数8以上の脂肪酸が好ましい。より好ましくは炭素数8～40の脂肪酸である。

脂肪酸としては、以下に限定されるものではないが、例えば、飽和または不飽和の、直鎖状または分岐状の、脂肪族モノカルボン酸が挙げられ、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、ラウリン酸、モンタン酸等が挙げられる。

[0051] 脂肪酸エステルとは、上記脂肪酸とアルコールとのエステル化合物である。

アルコールとしては、例えば、1, 3-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ラウリルアルコール等が挙げられる。

脂肪酸エステルとしては、例えば、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸-1, 3-ブタンジオールエステル、モンタン酸-トリメチロールプロパンエステル、トリメチロールプロパントリラウレート、ブチルステアレート等が挙げられる。

[0052] 脂肪酸アミドとは、上記脂肪酸のアミド化物である。

脂肪酸アミドとしては、例えば、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、エチレンビスオレイルアミド、N-ステアリルステアリルアミド、N-ステアリルエルカアミド等が挙げられる。特に、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、およびN-ステアリルエルカアミドが好ましく、エチレンビスステアリルアミドおよびN-ステアリルエルカアミドがより好ましい。

[0053] 脂肪酸金属塩とは、上述した脂肪酸の金属塩である。

脂肪酸と塩を形成する金属元素としては、元素周期律表の第1族元素（アルカリ金属）、第2族元素（アルカリ土類金属）、第3族元素、亜鉛、アルミニウム等が挙げられる。

金属元素としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属；アルミニウム；が好ましい。

[0054] 脂肪酸金属塩としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸アルミニウム、モンタン酸亜鉛、モンタン酸マグネシウム、ベヘン酸カルシウム、ベヘン酸ナトリウム、ベヘン酸亜鉛、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム等が挙げられる。

[0055] これら滑剤の配合量に特に制限はないが、優れた外観と成形加工性、および機械強度の維持の観点から、ポリアミド樹脂組成物100質量%に対し、0.05～1.5質量%が好ましく、0.05～1質量%がより好ましく、0.08～0.6質量%がさらに好ましい。

[0056] 本発明のポリアミド樹脂組成物には、上記以外に任意の付加的成分を含むことができる。例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光劣化防止剤、可塑剤、離型剤、核剤、難燃剤、着色剤等を添加することもできるし、他の熱可塑性樹脂をブレンドしてもよい。

着色剤としては、特に制限されないが、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、アジン系染料などが挙げられる。これら着色剤の配合量に特に制限はないが、優れた外観と成形加工性の観点から、0.01～3質量%が好ましく、0.05～2質量%がより好ましく、0.1～2質量%がさらに好ましい。

[0057] [ポリアミド樹脂組成物の物性]

(固化点)

本発明のポリアミド樹脂組成物の固化点は210℃以上であり、好ましくは210℃以上230℃以下であり、より好ましくは213℃以上225℃以下であり、さらに好ましくは215℃以上220℃以下である。

固化点は実施例に記載した方法で測定することができる。

固化点を上記範囲とすることにより、成形時のゲートシール時間が早すぎ

ず、薄肉成形品等の微細部品を充填不足や充填材浮きによる外観不良を引き起こさずに成形することができる。

固化点を上記範囲内に制御する方法としては、例えば、上記（A）ポリアミド樹脂中のポリアミド66比率を固化点の低いポリアミド6や分岐成分、アジン系染料添加によって制御する方法等が挙げられる。

また、ポリアミド樹脂中のポリアミド66の比率を高め、固化点を制御する方法が挙げられる。

[0058] （スパイラルフロー値）

ポリアミド樹脂組成物のスパイラルフロー値（SFD）は、キャビティ幅10mm厚み2mmの平板スパイラル金型におけるスパイラルフロー値で、無機充填材の含有量が30質量%以上40質量%未満の場合には、設定温度285℃、金型温度80℃、射出圧力70MPaの条件下で60cm以上である。また、無機充填材の含有量が40質量%以上50質量%未満の場合、設定温度285℃、金型温度80℃、射出圧力70MPaの条件下で40cm以上、無機充填材の含有量が50質量%以上70質量%以下の場合、設定温度295℃、金型温度80℃、射出圧力70MPaの条件下で20cm以上である。

SFDを上記範囲内に制御する方法としては、例えば、上記（A）ポリアミド樹脂中のポリアミド66の配合比率を上述した範囲に制御する方法、上記流動性改善剤や滑剤を添加する方法等が挙げられる。

[0059] （引張クリープ試験における歪）

ポリアミド樹脂組成物の120℃、60MPaにおける1000時間引張クリープ試験における歪は3.8%以下であり、好ましくは3.5%以下、さらに好ましくは3.3%以下である。歪が3.8%以下であることより、ボルト等で締付後、長時間高温で振動を受けながら使用される、高クリープ特性が必要とされる、シリンダーヘッドカバー、トルクロッド、エンジンマウント等のエンジンルーム内部品の成形材料として好適に用いることができる。

引張クリープ試験の歪は実施例に記載した方法で測定することができる。

引張クリープ試験の歪を上記範囲内に制御する方法としては、例えば、上記（Ａ）ポリアミド樹脂中のポリアミド６６の配合比率を上記した範囲に制御する方法等が挙げられる。

[0060] （引張強度）

本発明のポリアミド樹脂組成物は実施例に記載しているISO 527に準拠して測定される引張強度が、（Ｂ）無機充填材の含有量が30質量%以上40質量%未満の場合は195MPaより大きく、（Ｂ）無機充填材の含有量が40質量%以上50質量%以下の場合240MPaより大きく、（Ｂ）無機充填材の含有量が50質量%より大きく70質量%以下の場合250MPaより大きいことが好ましい。この範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば上記（Ａ）ポリアミド樹脂中のポリアミド６６の配合比率を、ポリアミド樹脂組成物100質量%に対して90質量%以上含む方法や、（Ｂ）無機充填材をガラス繊維にする方法、さらには（Ｂ）無機充填材のカップリング剤にアミノシラン系化合物を使用する方法などが挙げられる。

[0061] [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は、単軸または多軸押出機によって（Ａ）ポリアミド樹脂を溶融させた状態で混練する方法により製造することができる。（Ｂ）無機充填材、とりわけ、チョップドストランドガラス繊維を用いる場合、上流側供給口と下流側供給口を備えた二軸押出機を使用し、上流側供給口からポリアミド樹脂を供給して溶融させた後、下流側供給口からチョップドストランドガラス繊維を供給して溶融混練する方法を好ましく使用できる。また、（Ｂ）無機充填材にガラス繊維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] このようにして得られる組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形により各種部品の成形体として成形できる。

これら各種部品は、例えば、自動車用、機械工業用、電気および電子用、

産業資材用、工業材料用、日用および家庭品用として好適に使用できる。とりわけ、本発明のポリアミド樹脂組成物は良流動性で機械強度に優れ、高いクリープ特性を有するため、耐オイル漏れ性が必須である製品平均肉厚が2 mm以下の例えばシリンダーヘッドカバーやオイルパンの成形材料や、自動車エンジンルーム内の各種部品、後部衝突時の鞭打ち症から守るために耐変形耐性が必要なヘッドレスト部品、エンジンの振動による変形に耐えるために高クリープ特性や振動疲労特性が要求されるエンジンマウントまたはトルクロッド、運転中に人体に悪影響を及ぼす共振周波数の音圧を下げるために耐熱変形やクリープ変形が要求されるレゾネーターや正確な位置・圧力でチェーンの位置を保持するためにクリープ変形耐性が必要とされるタイミングチェーン部品、タイミングベルト部品の成形材料として好適に用いることができる。

## 実施例

[0063] 以下、本発明を実施例および比較例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に示されたものに限定されるものではない。

[0064] (使用した原料)

(1) (A) ポリアミド樹脂

1-1 : ポリアミド66    ギ酸相対粘度    VR : 4.4

1-2 : ポリアミド66    ギ酸相対粘度    VR : 3.5

1-3 : ポリアミド66    ギ酸相対粘度    VR : 2.2

1-4 : ポリアミド6    ギ酸相対粘度    VR : 4.5

[0065] (2) (B) 無機充填材

2-1 : ガラス繊維 (GF) : 繊維平均短径 10  $\mu$ m    繊維平均長さ 3 mm  
集束剤主要成分    ブタジエン-無水マレイン酸共重合体, N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン処理

2-2 : ガラス繊維 : 繊維平均短径 13  $\mu$ m    繊維平均長さ 3 mm    集束剤主要成分    ブタジエン-無水マレイン酸共重合体, N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン処理

2-3 ガラス繊維：繊維平均短径10 $\mu$ m 繊維平均長さ3mm 集束剤主要成分 ウレタン樹脂，N- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン処理

2-4 ガラス繊維：繊維平均短径13 $\mu$ m 繊維平均長さ3mm 集束剤主要成分 ウレタン樹脂，N- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン処理

2-5 ガラス繊維：繊維平均短径10 $\mu$ m 繊維平均長さ3mm 集束剤主要成分 ブタジエン-無水マレイン酸共重合体，ノボラックエポキシシラン処理

2-6 ガラス繊維：繊維平均短径13 $\mu$ m 繊維平均長さ3mm 集束剤主要成分 ブタジエン-無水マレイン酸共重合体，ノボラックエポキシシラン処理

2-7 ウォラストナイト：アミノシラン処理

[0066] (3) 流動改善剤

Struktol TR-063A (Struktol of America社製)

リオノン DEH-40 (Lion Corporation製)

酸化亜鉛 堺化学工業株式会社製 酸化亜鉛 1種

(4) 滑剤

ステアリン酸カルシウム：酸価0.02mgKOH/g 遊離脂肪酸0.01%

[0067] (物性測定)

以下に、物性の測定方法について述べる。

<固化点>

実施例および比較例で得られたポリアミド樹脂組成物の固化点(Tc)は、10mg程度のサンプルを切り出し、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCを用いて測定した。

測定条件は、以下のとおりとした。

1) 50 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C/min~300 $^{\circ}$ C 300 $^{\circ}$ Cで3min保持

- 2) 300℃～20℃/min～50℃ 50℃で3min保持
- 3) 50℃～20℃/min～300℃ 300℃で3min保持
- 4) 300℃～20℃/min～50℃

上記条件において、1)で切削サンプルを測定パンの中で均一に熔融し、2)で均一に熔融樹脂を固化させ、3)で再度温度を均一に熔融し、4)で固化させた時のピーク温度を固化点とした。測定パン内の温度が均一に伝わらないと、固化点がずれることがあるため、2)ではなく、4)のピーク温度を固化点とみなした。

[0068] <SFD>

以下の条件でポリアミド樹脂組成物の射出成形を行い、スパイラルフロー値を測定した。

(ガラス繊維を35質量%含むポリアミド樹脂組成物、ガラス繊維を50質量%含むポリアミド樹脂組成物)

射出成形機：住友重機械工業株式会社製 SE-130D

測定用金型：金型内部溝幅（キャビティ）10mm×厚み2mmのスパイラル金型

金型温度：80℃

設定温度：285℃

射出圧力：70MPa（射出速度はMax設定で圧力でコントロール）

射出時間：10秒間

冷却時間：15秒間

(ガラス繊維を60質量%含むポリアミド樹脂組成物)

射出成形機：住友重機械工業株式会社製 SE-130D

測定用金型：金型内部溝幅（キャビティ）10mm×厚み2mmのスパイラル金型

金型温度：80℃

設定温度：295℃

射出圧力：70MPa（射出速度はMax設定で圧力でコントロール）

射出時間：10秒間

冷却時間：15秒間

[0069] <ギ酸相対粘度VR>

ギ酸相対粘度（VR）は、実施例および比較例で得られたポリアミド樹脂組成物をギ酸に加えた溶液（可溶分）の粘度とギ酸自身の粘度とを比較することによって得た。具体的には、ASTM-D789に準拠して実施するものとした。より詳細には、90質量%ギ酸（水10質量%）にポリアミド樹脂が8.4質量%となるように溶解させた溶液を用いて、25℃でVRを測定した。

[0070] <引張クリープ試験>

ISO294-1で規定される4mm厚ダンベル試験片を射出成形機にて作製し、下記条件で測定を行った。

（成形条件）

射出成形機：住友重機械工業株式会社製 SE-50D

測定用金型：4mm厚ISOダンベル試験片金型（ISO294-1準拠）

金型温度：80℃ シリンダー温度：275℃

射出速度：100mm/sec（射出速度でコントロール）

射出時間：1秒間 冷却時間：14秒間

（クリープ試験条件）

オープン温度：120℃

荷重：60MPa

1000時間後、ダンベル試験片の伸び変化を測定し、歪を下記式により算出した。

歪（%）＝（（試験後のダンベル試験片長さ－試験前のダンベル試験片長さ）／試験前のダンベル試験片長さ）×100

[0071] <引張強度（TS）>

<引張クリープ試験>と同様、ISO294-1で規定される条件に準拠して作製した4mm厚ダンベル試験片を用いて、ISO527に準拠し、引張

速度 5 mm/min で引張試験を行い、引張強度を測定した。

[0072] (評価方法)

以下に、評価方法について述べる。

<反り試験>

(成形条件)

射出成形機：住友重機械工業株式会社製 SE-50D

測定用金型：60 mm 2 mm 厚平板試験片金型（サイドゲート）（ISO 294-1 準拠）

金型温度：80℃ シリンダー温度：275℃

射出速度：50 mm/sec（射出速度でコントロール）

射出時間：1 秒間 冷却時間：15 秒間

試験片作製後、23℃ 50%RH で 24 時間保管し、同温度湿度条件下、石定盤の上でゲート側の角を固定して、サンプルの最大高さを測定し、反り量とした。

A：0 mm ≤ 反り量 ≤ 3.0 mm

B：3 mm < 反り量 ≤ 4 mm

C：4 mm < 反り量

[0073] <オイル漏れ試験>

図 1 に示すシリンダーヘッドカバーを上記反り試験と同じ成形条件で成形した。図 1 に示すシリンダーヘッドカバー 10 は、2 つのシリンダーヘッドカバー頂部 1 の間に点火プラグ挿入穴 5 を有し、フランジ部 2 にボルト挿入穴 3 を複数有し、手前のシリンダーヘッドカバー頂部 1 の横にオイルフィルターキャップの取付穴 4 を有するものである。なお、ボルト挿入穴 3 には金属製のカラー部材（図示せず）が嵌められている。

シリンダーヘッドカバーのボルト挿入穴 3 のガスケット溝にガスケットを嵌め、30 mm 厚みの鋼板治具にボルトで組み付けた（ボルトは 14 ヶ所で、締め付けトルク：10 N・m とした）。

鋼板治具に組み付けたシリンダーヘッドカバーのオイルフィルターキャップ

の取付穴4からエンジンオイルを2リットルを注入し、取付穴4を硬化樹脂で封止した。

この組み立て体を23℃、50%RHの室内に24時間放置し、オイル漏れの有無を目視で確認し、以下の基準で評価した。

次にその組み立て体を120℃のエアオーブン内に入れ、1000時間後に取り出し、オイル漏れの有無を目視で確認し、以下の基準で評価した。

A：漏れ無し

B：ガスケット部に油しみ有り

C：明らかに漏れ有り

[0074] <振動疲労試験>

ASTM D1822 TYPE S試験片をシリンダー温度295℃、金型温度80℃で成形し、下記条件にて振動疲労試験を行った。

試験機：島津サーボパルサー EHF-EV011K2-020-1A

温度：120℃

応力比：1.0

波形：正弦波

チャック間距離：25mm

周波数：10Hz（充填材50%以上の場合） 20Hz（充填材50%未満の場合）

サンプル形状：ASTM D1822 Type S（3mm t）

判断基準は下記の通り

A：（充填材Bが50%以上の場合）80MPaにおける破断までの振動サイクル 200000回以上

（充填材Bが50%未満の場合）80MPaにおける破断までの振動サイクル 30000回以上

B：（充填材Bが50%以上の場合）80MPaにおける破断までの振動サイクル 100000回以上200000回未満

（充填材Bが50%未満の場合）80MPaにおける破断までの振動サ

イクル 10000回以上30000回未満

C：（充填材Bが50%以上の場合）80MPaにおける破断までの振動サ

イクル 100000回未満

（充填材Bが50%未満の場合）80MPaにおける破断までの振動サ

イクル 10000回未満

[0075] <曲げクリープ試験>

80mm×120mm×2mmのサイドゲートの平板をGF50%未満の場合はシリンダー温度285℃、金型温度80℃、GF50%以上の場合はシリンダー温度295℃、金型温度80℃で成形し、図2に示す切削箇所12を精密カットソーで10mm×80mmに切削し、クリープ試験機を用いて23℃40MPa曲げ変形量の測定を行った。

クリープ試験機：エー・アンド・デイ社製 CP6-L-250

条件：23℃ 1000時間

判断基準は下記の通り

A：1000時間後の変形歪み 0.8%以下

B：1000時間後の変形歪み 0.8%より大きく1.0%以下

C：1000時間後の変形歪み 1.0%より大

[0076] [実施例1～11、比較例1～16]

押出機上流側から1番目のバレルに上流側供給口を有し、9番目のバレルに下流側供給口、11番目のバレルに真空脱揮口を有した、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）の二軸押出機[ZSK-26MC：コペリオン社製（ドイツ）]を用いて、上流側供給口からダイまでを310℃に設定し、スクリー回転数300rpm、吐出量25kg/hで、表1および2記載の割合となるように、上流側供給口よりポリアミド、流動改善剤あるいは滑剤を供給し、下流側供給口よりガラス繊維を供給し、真空脱揮口より減圧して熔融混練し樹脂組成物ペレットを作製した。得られた樹脂組成物ペレットを、上記成形条件にて成形し、反り試験、オイル漏れ試験、を評価した。物性値と評価結果を組成とともに



[0078] [表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	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
ポリマTR68	65															
ポリマTR66	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	52	50	50	40	40
ポリマTR6		65										13				
無機分散剤	35	35			35	35	35	35	35	35	35	35	50	50	60	60
流動性改善剤			35	35	0.5	5	1	7						4		3
										3						
種類											0.2					
同化剤	217	217	217	217	215	215	218	217	215	216	216	208	215	216	216	215
スライラプロービ	45	63	65	51	55	66	46	70	51	52	30	61	31	45		
SPD																
ナリール	3	5.2	4.9	3.6	2.8	3.3	3.1	3.2	3.4	3.4	3	4.2	2.9	2.7	2.5	2.6
辛機用剤用VR	35	22	32	32	34	25	41	26	29	35	44	35	35	28	35	25
シリカ強度TS	211	19.0	19.0	1.00	21.0	20.5	21.3	19.6	19.8	19.7	20.5	15.3	24.9	25.0	25.5	25.7
戻り試験	B	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	A	C	C	C	C
オイル潤滑試験	B	A	A	A	B	成形不可	B	成形不可	B	成形不可	B	A	A	成形不可	B	成形不可
曲げ耐力試験	B	C	C	C	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	B	A
曲げ耐力試験	A	C	C	C	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A	A
曲げ耐力試験	A	C	A	C	A	A	A	A	A	A	A	C	A	B	A	B

[0079] 表1に示すように、本発明のポリアミド樹脂組成物は流動性、機械強度、クリープ特性に優れ、反り試験、オイル漏れ試験、曲げクリープ特性および振動疲労試験も良好な結果となった。一方、表2に示すように比較例ではいずれも流動性、機械強度、およびクリープ特性、ならびに反り試験、オイル漏れ試験、および振動疲労試験の良好な結果の両立が達成されなかった。また、比較例6、8、10、14および16では、反り試験、オイル漏れ試験に供するサンプルの成形ができなかった。

比較例1、5、7、9、11、13、15では、強度は確保できたが、オイル漏れ試験でにじみが生じた。比較例2、3、4、12では、高い流動性を確保できたが、強度が確保できず、更には加熱時のオイル漏れ試験でにじみが生じた。

### 産業上の利用可能性

[0080] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、例えば、自動車用、機械工業用、電気および電子用、産業資材用、工業材料用、日用および家庭品用として好適に使用できる。とりわけ、本発明のポリアミド樹脂組成物は良流動性で高いクリープ特性を有するため、耐オイル漏れ性が必須である製品平均肉厚が2 mm以下の例えばシリンダーヘッドカバーやオイルパンの成形材料や、自動車エンジンルーム内の各種部品、後部衝突時の鞭打ち症から守るために耐変形特性が必要なヘッドレスト部品、エンジンの振動による変形に耐えるために高クリープ特性や振動疲労特性が要求されるエンジンマウントまたはトルクロッド、運転中に人体に悪影響を及ぼす共振周波数の音圧を下げるために耐熱変形性やクリープ変形特性が要求されるレゾネーターや正確な位置・圧力でチェーンの位置を保持するためにクリープ変形特性が必要とされるタイミングチェーンガイド、タイミングベルトガイドの成形材料として好適に用いることができる。

### 符号の説明

- [0081] 1 シリンダーヘッドカバーの頂部  
2 フランジ部

- 3 ボルト挿入穴
- 4 オイルフィルターキャップの取付穴
- 5 点火プラグ挿入穴
- 10 シリンダーヘッドカバー
- 11 ゲート
- 12 切削箇所

## 請求の範囲

[請求項1] (A) ポリアミド樹脂と (B) 無機充填材を含むポリアミド樹脂組成物であって、

前記 (A) ポリアミド樹脂がポリアミド66をポリアミド樹脂100質量%に対して90質量%以上含み、前記 (B) 無機充填材をポリアミド樹脂組成物100質量%に対して30質量%以上含み、

前記ポリアミド樹脂組成物の固化点が210°C以上で、

前記ポリアミド樹脂組成物の、キャビティ幅10mm厚み2mmの平板スパイラル金型におけるスパイラルフロー値が、前記 (B) 無機充填材の含有量が30質量%以上40質量%未満の場合、設定温度285°C、金型温度80°C、射出圧力70MPaの条件下で60cm以上、前記 (B) 無機充填材の含有量が40質量%以上50質量%以下の場合、設定温度285°C、金型温度80°C、射出圧力70MPaの条件下で40cm以上、前記 (B) 無機充填材の含有量が50質量%より大きく70質量%以下の場合、設定温度295°C、金型温度80°C、射出圧力70MPaの条件下で20cm以上であり、

前記ポリアミド樹脂組成物の120°C、60MPaにおける1000時間引張クリープ試験における歪が3.8%以下で、

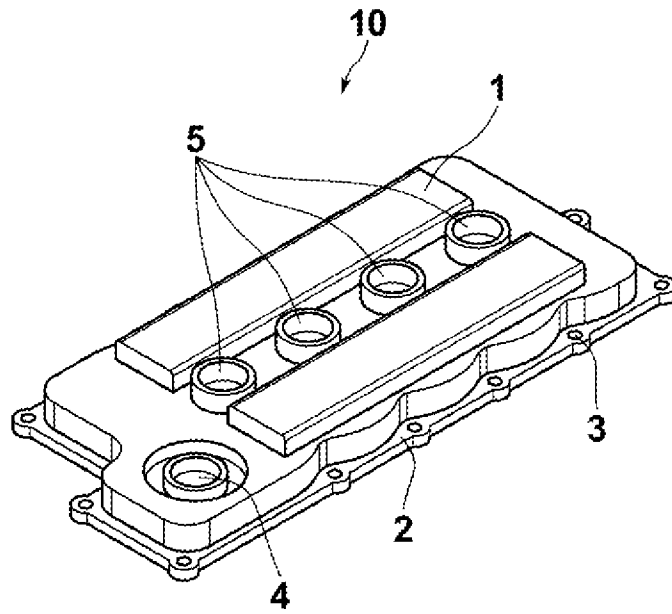
前記ポリアミド樹脂組成物のギ酸相対粘度VRが $30 < VR < 40$ であるポリアミド樹脂組成物。

[請求項2] ISO 527に準拠して測定される引張強度が前記 (B) 無機充填材の含有量が30質量%以上40質量%未満の場合、195MPaより大きく、前記 (B) 無機充填材の含有量が40質量%以上50質量%以下の場合、240MPaより大きく、前記 (B) 無機充填材の含有量が50質量%より大きく70質量%以下の場合、250MPaより大きい請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

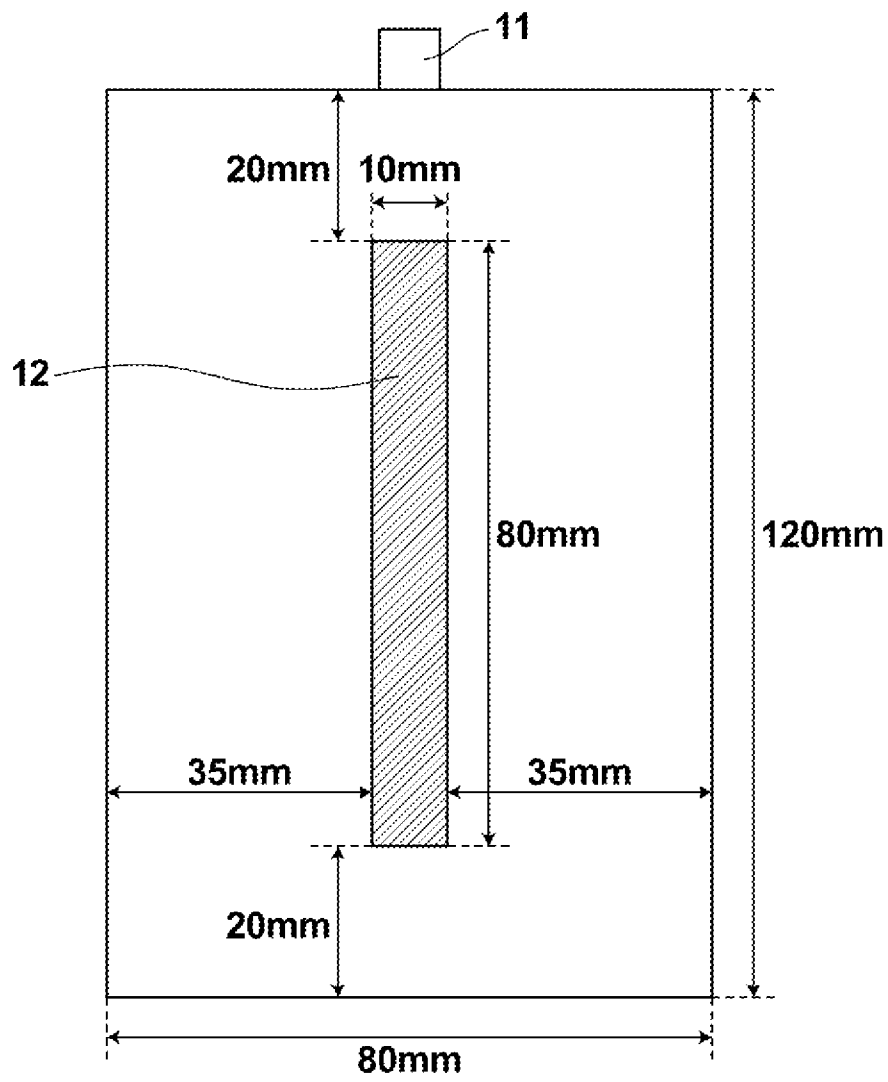
[請求項3] 前記 (B) 無機充填材がガラス繊維である請求項1または2記載のポリアミド樹脂組成物。

- [請求項4] 前記ガラス繊維の平均短径が $12\ \mu\text{m}$ 以下である請求項3記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ガラス繊維が、集束剤として酸共重合体を含む請求項3または4記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(B)無機充填材が、アミノシラン類により表面処理されたものである請求項1～5のいずれか1項記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる製品平均肉厚が $2\ \text{mm}$ 以下のシリンダーヘッドカバー。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなるオイルパン。
- [請求項9] 請求項1～6のいずれか1項記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなるエンジンマウントまたはトルクロッド。
- [請求項10] 請求項1～6のいずれか1項記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなるヘッドレスト部品。
- [請求項11] 請求項1～6のいずれか1項記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなるレゾネーター。
- [請求項12] 請求項1～6のいずれか1項記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなるタイミングチェーン部品またはタイミングベルト部品。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/037610

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. C08L77/06(2006.01) i, A47C7/38(2006.01) i, B60K5/12(2006.01) i,  
 B60N2/80(2018.01) i, C08K7/14(2006.01) i, F02F1/00(2006.01) i,  
 F02F1/24(2006.01) i, F02F7/00(2006.01) i, F02M35/12(2006.01) i,  
 F16F15/08(2006.01) i, F16H7/02(2006.01) i, F16H7/06(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)  
 Int.Cl. C08L77/06, A47C7/38, B60K5/12, B60N2/80, C08K7/14, F02F1/00,  
 F02F1/24, F02F7/00, F02M35/12, F16F15/08, F16H7/02, F16H7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	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 A	JP 6-313045 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 08 November 1994, paragraphs [0016], [0019], table 1 (Family: none)	1, 3-6 2, 7-12
A	JP 2013-119609 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 17 June 2013, paragraph [0116] (Family: none)	1-12
A	JP 5-125278 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 21 May 1993, paragraph [0026] (Family: none)	1-12

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 30 January 2018 (30.01.2018)	Date of mailing of the international search report 13 February 2018 (13.02.2018)
---	---

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/JP2017/037610

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 2001-72864 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 21 March 2001, claim 1, paragraphs [0012], [0015], [0031], [0036], table 1 (Family: none)	1-12
A	JP 2005-29628 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 03 February 2005, paragraph [0048] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L77/06(2006.01)i, A47C7/38(2006.01)i, B60K5/12(2006.01)i, B60N2/80(2018.01)i, C08K7/14(2006.01)i, F02F1/00(2006.01)i, F02F1/24(2006.01)i, F02F7/00(2006.01)i, F02M35/12(2006.01)i, F16F15/08(2006.01)i, F16H7/02(2006.01)i, F16H7/06(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. C08L77/06, A47C7/38, B60K5/12, B60N2/80, C08K7/14, F02F1/00, F02F1/24, F02F7/00, F02M35/12, F16F15/08, F16H7/02, F16H7/06

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 A	JP 6-313045 A（旭化成工業株式会社）1994.11.08, [0016], [0019], [表1]（ファミリーなし）	1, 3-6 2, 7-12
A	JP 2013-119609 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2013.06.17, [0116]（ファミリーなし）	1-12
A	JP 5-125278 A（日本合成ゴム株式会社）1993.05.21, [0026]（ファミリーなし）	1-12

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

30.01.2018

国際調査報告の発送日

13.02.2018

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）

前田 孝泰

4 J

6 2 8 9

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
A	JP 2001-72864 A (東レ株式会社) 2001. 03. 21, 請求項 1, [0012], [0015], [0031], [0036], [表 1] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-29628 A (出光石油化学株式会社) 2005. 02. 03, [0048] (ファミリーなし)	1-12