(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
2023年3月9日(09.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/032780 A1

(51) 国際特許分類:
*C08L 77/06* (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
*C08K 5/3477* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/031845

(22) 国際出願日： 2022年8月24日(24.08.2022)

(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 2021-142065 2021年9月1日(01.09.2021) JP

(71) 出願人：ＵＢＥ株式会社(**UBE CORPORATION**) [JP/JP]；〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ Yamaguchi (JP).

(72) 発明者：安井 哲也(**YASUI Tetsuya**)；〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ ＵＢＥ株式会社内 Yamaguchi (JP). 隣 雅也(**TONARI Masaya**)；〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ ＵＢＥ株式会社内 Yamaguchi (JP). 荒川 誠一(**ARAKAWA Seiichi**)；〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ ＵＢＥ株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人：弁理士法人 津国，外 (**TSUKUNI & ASSOCIATES** et al.)；〒1020083 東京都千代田区麹町５－３－１ 麹町ビジネスセンター 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)）

(54) **Title:** POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： ポリアミド樹脂組成物

(57) **Abstract:** Provided is a polyamide resin composition having satisfactory mechanical properties including tensile properties, flexural properties and impact resistance and having a low water absorption rate. The polyamide resin composition according to the present invention comprises 55 to 78% by mass of an aliphatic polyamide resin (A), 20 to 35% by mass of glass fibers (B), 1 to 9% by mass of a crosslinking agent (C), 0.1 to 1.5% by mass of a heat-resisting agent (D), and 0 to 6% by mass of an inorganic filler (E) that is different from glass fibers in 100% by mass of the polyamide resin composition, in which the aliphatic polyamide resin (A) has an average number of carbon atoms of more than 6 per one amide group.

(57) 要約：引張特性、曲げ特性及び耐衝撃性といった機械的特性が良好で、吸水率の低いポリアミド樹脂組成物を提供する。 本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）５５～７８質量％、ガラス繊維（Ｂ）２０～３５質量％、架橋剤（Ｃ）１～９質量％、耐熱剤（Ｄ）０．１～１．５質量％及びガラス繊維以外の無機充填材（Ｅ）０～６質量％を含み、前記脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）が、アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超である。

WO 2023/032780 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ： ポリアミド樹脂組成物

## 技術分野

[0001]　本発明は、ポリアミド樹脂組成物に関する。

## 背景技術

[0002]　ポリアミド樹脂は、優れた機械的特性、耐熱性、耐薬品性を有することから、エンジニアリングプラスチックスとして自動車部品、機械部品、摺動部品、電気電子部品等に広く利用されている。

[0003]　これらの用途に使用する際に、摺動性、強度を向上させるために、ポリアミド樹脂に架橋剤を配合したポリアミド樹脂組成物が知られている（例えば特許文献１及び特許文献２参照）。

特許文献１及び２では、ポリアミド樹脂として、ポリアミド４６、ポリアミド６６、ポリアミド６、ポリアミド９Ｔ、ポリアミド６／１１などが使用されている。

また、特許文献１及び特許文献２では、ポリアミド樹脂組成物に活性エネルギー線を照射して、架橋剤を架橋させ、上記摺動性、強度を向上させている。

[0004]　一方、特許文献３では、架橋剤を含みながら、活性エネルギー線を直接照射することなく、クリープ特性が改善されたポリアミド樹脂組成物が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１５－２０９５１２号公報

特許文献2：特許６２８３４５３号公報

特許文献3：特開２００３－３２７６３４号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１及び２では、ポリアミド樹脂として使用している樹脂の融点が高いため、成形体を作る際の成形加工性に課題があった。

特許文献３では、機械的特性にまだ向上の余地があった。

そこで、本発明は、引張特性、曲げ特性及び耐衝撃性といった機械的特性が良好で、吸水率の低く、密度が高すぎないポリアミド樹脂組成物を提供することを課題とする。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、たとえば以下の［１］～［８］である。

［１］ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）５５～７８質量％、ガラス繊維（Ｂ）２０～３５質量％、架橋剤（Ｃ）１～９質量％、耐熱剤（Ｄ）０．１～１．５質量％及びガラス繊維以外の無機充填材（Ｅ）０～６質量％を含み、

前記脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）が、アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超であるポリアミド樹脂組成物。

［２］前記脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）が、ＩＳＯ　１１３５７－３に準拠して測定した融点が１７０～２１０℃である［１］のポリアミド樹脂組成物。

［３］前記脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）が、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド９１２）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド１０１０）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド１０１２）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド１２１２）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド１１）、及びポリドデカンアミド（ポリアミド１２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の単独重合体、並びにポリアミド６／１２共重合体及びポリアミド６／６６／１２共重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種の共重合体からなる群から選択される少なくとも１種である、［１］又は［２］のポリアミド樹脂組成物。

［４］前記架橋剤（Ｃ）が、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリ

ルベンゼンホスフォネートからなる群から選ばれた少なくとも一種である［１］～［３］のいずれかのポリアミド樹脂組成物。

［５］前記耐熱剤（Ｄ）が、無機系耐熱剤である、［１］～［４］のいずれかのポリアミド樹脂組成物。

［６］前記ガラス繊維（Ｂ）が表面処理剤及び／又はバインダーにより表面処理されている［１］～［５］のいずれかのポリアミド樹脂組成物。

［７］［１］～［６］のいずれかのポリアミド樹脂組成物の成形体。

［８］［７］のポリアミド樹脂組成物の成形体に活性エネルギー線を照射して得られるポリアミド樹脂組成物架橋体。

［９］密度が１．２０～１．２８ｇ／ｍｌである［８］のポリアミド樹脂組成物架橋体。

## 発明の効果

[0008] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、引張特性、曲げ特性及び耐衝撃性といった機械的特性が良好で、吸水率が低く、密度が高すぎない。

## 発明を実施するための形態

[0009] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）５５～７８質量％、ガラス繊維（Ｂ）２０～３５質量％、架橋剤（Ｃ）１～９質量％、耐熱剤（Ｄ）０．１～１．５質量％及びガラス繊維以外の無機充填材（Ｅ）０～６質量％を含み、前記脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）が、アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超である。

なお、上記含有量は、記載された値の１桁下を四捨五入した値である。

[0010] ＜脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）＞

ポリアミド樹脂組成物は、脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）を含む。脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）は、アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超である。

[0011] 脂肪族ポリアミド樹脂としては、脂肪族ホモポリアミド樹脂及び脂肪族共重合ポリアミド樹脂が挙げられる。脂肪族ホモポリアミド樹脂は、脂肪族モ

ノマー由来の１種類の構成単位からなるポリアミド樹脂である。脂肪族ホモポリアミド樹脂は、１種類のラクタム及び当該ラクタムの加水分解物であるアミノカルボン酸の少なくとも一方からなるものであってもよく、１種類のジアミンと１種類のジカルボン酸との組合せからなるものであってもよい。脂肪族共重合ポリアミド樹脂は、脂肪族モノマー由来の２種以上の構成単位からなるポリアミド樹脂である。脂肪族共重合ポリアミド樹脂は、ジアミンとジカルボン酸の組合せ、ラクタム及びアミノカルボン酸からなる群から選択される２種以上の共重合体である。ここで、ジアミンとジカルボン酸の組み合わせは、１種類のジアミンと１種類のジカルボン酸の組合せで１種類のモノマーとみなす。

[0012] 脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）は、具体的には、アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超の脂肪族ホモポリアミド；アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超の脂肪族ポリアミドを形成する原料単量体（構成繰り返し単位）のみを用いた脂肪族ポリアミド共重合体；アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超の脂肪族ポリアミドを形成する原料単量体（構成繰り返し単位）を少なくとも一成分とし、アミド基１個に対する平均炭素原子数が６以下の脂肪族ポリアミドを形成する原料単量体（構成繰り返し単位）を少なくとも一成分用いて、ポリアミド樹脂全体としてアミド基１個に対する平均炭素原子数が６超となった脂肪族ポリアミド共重合体が好ましく挙げられる。

[0013] アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超である脂肪族ホモポリアミド樹脂とは、ポリアミドの構成単位がラクタム及びアミノカルボン酸に由来する場合は、構成単位に含まれる全ての炭素原子数が６を超えることをいう。構成単位がジアミンとジカルボン酸の組合せに由来する場合は、ジアミンに含まれる全炭素原子数とジカルボン酸に含まれる全炭素原子数との和を２で割った値が６を超えることをいう。すなわち、平均炭素原子数には、アミド基の炭素の数も含まれる。

[0014] アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超である脂肪族共重合ポリアミド樹脂とは、上述のように共重合体を構成する各構成単位のアミド基１個に

対する炭素原子数を求め、共重合体中の各構成単位のモル濃度と各構成単位のアミド基１個に対する炭素原子数を乗じた値の共重合体における平均炭素原子数が６を超えることをいう。

[0015] 成形加工性及び機械的特性の観点から、脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）は、アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超であり、７～１２が好ましく、１０～１２がより好ましい。

[0016] 成形加工性及び機械的特性の観点から、脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）の融点は、１７０～２１０℃が好ましく、１７５～２００℃がより好ましい。

融点は、ＩＳＯ　１１３５７－３に準拠して、示差走査熱量測定装置を用いて、試料を予想される融点以上の温度に加熱し、次に、この試料を１分間あたり１０℃の速度で降温し、３０℃まで冷却、そのまま約１分間放置したのち、１分間あたり２０℃の速度で昇温することにより測定される融解曲線のピーク値の温度を融点とした。

[0017] 脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）の末端アミノ基濃度は、フェノールとメタノールの混合溶媒に溶解させ中和滴定で求められる末端アミノ基濃度として、２０μｍｏｌ／ｇ以上の範囲が好ましく、２０μｍｏｌ／ｇ以上６０μｍｏｌ／ｇ以下の範囲がより好ましく、２５μｍｏｌ／ｇ以上３５μｍｏｌ／ｇ以下の範囲が特に好ましい。上記範囲であれば、成形加工性や機械的特性を十分に得ることができる。

[0018] アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超である脂肪族ホモポリアミド樹脂としては、ポリエナントラクタム（ポリアミド７）、ポリウンデカンラクタム（ポリアミド１１）、ポリラウリルラクタム（ポリアミド１２）、ポリテトラメチレンドデカミド（ポリアミド４１２）、ポリペンタ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ゼラミド（ポリアミド５９）、ポリペンタメチレンセバカミド（ポリアミド５１０）、ポリペンタメチレンドデカミド（ポリアミド５１２）、ポリヘキサメチレンスベラミド（ポリアミド６８）、ポリヘキサメチレンアゼラミド（ポリアミド６９）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド６１０）、ポリヘキサメチレン

ウンデカミド（ポリアミド６１１）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド６１２）、ポリヘキサメチレンテトラデカミド（ポリアミド６１４）、ポリヘキサメチレンヘキサデカミド（ポリアミド６１６）、ポリヘキサメチレンオクタデカミド（ポリアミド６１８）、ポリノナメチレンアジパミド（ポリアミド９６）、ポリノナメチレンスベラミド（ポリアミド９８）、ポリノナメチレンアゼラミド（ポリアミド９９）、ポリノナメチレンセバカミド（ポリアミド９１０）、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド９１２）、ポリデカメチレンアジパミド（ポリアミド１０６）、ポリデカメチレンスベラミド（ポリアミド１０８）、ポリデカメチレンアゼラミド（ポリアミド１０９）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド１０１０）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド１０１２）、ポリドデカメチレンアジパミド（ポリアミド１２６）、ポリドデカメチレンスベラミド（ポリアミド１２８）、ポリドデカメチレンアゼラミド（ポリアミド１２９）、ポリドデカメチレンセバカミド（ポリアミド１２１０）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド１２１２）、ポリアミド１２２等が挙げられる。

[0019] アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超である脂肪族共重合ポリアミド樹脂としては、アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超である脂肪族ホモポリアミド樹脂を形成する原料単量体を数種用いた共重合体に加え、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアミノアゼライン酸共重合体（ポリアミド６／６９）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアミノセバシン酸共重合体（ポリアミド６／６１０）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアミノウンデカンジカルボン酸共重合体（ポリアミド６／６１１）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアミノドデカンジカルボン酸共重合体（ポリアミド６／６１２）、カプロラクタム／アミノウンデカン酸共重合体（ポリアミド６／１１）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ポリアミド６／１２）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアミノアジピン酸／ラウリルラクタム共重合体（ポリアミド６／６６／１２）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアミノアジピン酸／ヘキサメチレンジアミノセバシン酸共重合体（ポリア

ミド６／６６／６１０）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアミノアジピン酸／ヘキサメチレンジアミノドデカンジカルボン酸共重合体（ポリアミド６／６６／６１２）等が挙げられる。

[0020] これらの中でも、吸水率を抑える観点から、脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）は、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド９１２）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド１０１０）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド１０１２）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド１２１２）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド１１）、及びポリドデカンアミド（ポリアミド１２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の単独重合体並びにポリアミド６／１２共重合体及びポリアミド６／６６／１２共重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種の共重合体からなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、ポリドデカンアミド（ポリアミド１２）がより好ましい。

[0021] 脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）は、ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、５５～７８質量％、好ましくは５８～７０質量％含まれる。脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）の含有割合が上記範囲より少ないと、成形加工が困難であり、上記範囲より多いと、機械的特性が十分に発揮されない。

[0022] ＜ガラス繊維（Ｂ）＞

ポリアミド樹脂組成物は、ガラス繊維（Ｂ）を含む。

繊維とは、繊維長が０．３ｍｍ以上であり、かつアスペクト比（繊維長／直径の比）が１０以上である形状を言う。ポリアミド樹脂組成物中のガラス繊維（Ｂ）は、後述のとおり、溶融混練により、ガラス繊維（Ｂ）が折れたものを含む。そのため、ポリアミド樹脂組成物中のガラス繊維（Ｂ）の含有量には、折れた結果、本明細書の「繊維」の定義に当てはまらなくなったものも含む。ポリアミド樹脂組成物中のガラス繊維（Ｂ）の含有量は、原料のガラス繊維の配合量と一致する。

ガラス繊維（Ｂ）は、表面処理剤及び／又はバインダーにより表面処理されていてもよい。さらに、作業性を高めるために、これらの表面処理剤によ

り収束ないし顆粒化されていてもよい。表面処理剤、バインダーとしては、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニア系カップリング剤等の各種カップリング剤；水ガラス、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、澱粉、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン樹脂、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、脂肪酸、界面活性剤等を挙げることができる。表面処理剤及びバインダーは、単独でも、２種以上を併用してもよい。

[0023] 表面処理剤及びバインダーは、予めガラス繊維（Ｂ）に適用し、乾燥させて表面処理若しくは収束処理を施しておくか、又は樹脂組成物の調製の際に、ガラス繊維（Ｂ）と同時に添加してもよい。

[0024] 原料のガラス繊維としては、平均繊維径３～２３μｍのものを使用することができる。組成物からなる成形体の寸法安定性及び機械的特性の点から、平均繊維径は６～２３μｍが好ましく、例えば平均繊維径１０～２３μｍのものを使用することができる。

[0025] ガラス繊維は、単独でも、２種以上を併用してもよい。異なる平均繊維径のガラス繊維を２種以上使用してもよい。ガラス繊維径の組み合わせとしては、例えば、（Ｂ１）平均繊維径６～１１μｍのガラス繊維と、（Ｂ２）平均繊維径１３～２５μｍのガラス繊維の組み合わせを挙げることができる。

[0026] 原料のガラス繊維長（カット長）は、特に限定されず、１ｍｍ～５０ｍｍのカットされたチョップドストランドを使用することができ、生産性の観点から３ｍｍ～１０ｍｍがより好ましい。

ポリアミド樹脂組成物中のガラス繊維の平均繊維長は、特に限定されず、５０μｍ～１，０００μｍであることが好ましく、機械的特性の観点及びガラス繊維を十分に解繊させ材料中に均一に分散させる点から、１００μｍ～５００μｍがより好ましく、さらに好ましくは２００μｍ超４００μｍ以下である。

[0027] 上述のガラス繊維の平均繊維径や原料のガラス繊維長（カット長）の値は、ポリアミドと溶融混練する前の値である。ポリアミド樹脂組成物中のガラス繊維の平均繊維長の値は、ポリアミドとともに溶融混練した後の値である。溶融混練した後の値とは、ポリアミド組成物の製造工程において原料の溶融混練の際に、ガラス繊維少なくとも一部が折れて組成中に分散した場合を考慮したものである。

[0028] 原料のガラス繊維の平均繊維径や原料のガラス繊維長（カット長）は、光学顕微鏡を使用して観察ができる。原料のガラス繊維（Ｂ）の平均繊維径や原料のガラス繊維長（カット長）は、カタログ値であってもよい。

[0029] ポリアミド樹脂組成物中のガラス繊維の平均繊維長は、ポリアミド樹脂組成物中から、溶媒を用いてポリアミド樹脂を溶解させ、ガラス繊維と分離した後、光学顕微鏡で観察することができる。観察した画像から画像解析ソフトを用いて、任意で選んだ約１，０００本のガラス繊維長を測定し、その平均値を求め、平均繊維長とする。

[0030] ガラス繊維の市販品としては、日本電気硝子株式会社の製品名ＥＣＳ ０３Ｔ－２４９、ＥＣＳ ０３Ｔ－２４９Ｈ、ＥＣＳ ０３Ｔ－２７５、ＥＣＳ ０３Ｔ－２７５Ｈ、ＥＣＳ ０３Ｔ－２８９、ＥＣＳ ０３Ｔ－２８９Ｈ、ＥＣＳ ０３Ｔ－２８９ＤＥ、ＥＣＳ ０３Ｔ－９２０ＥＷ、ＨＰ３６１０ＸＭ、日東紡績株式会社の製品名ＣＳ ３ＤＥ－４５６Ｓ、ＣＳＧ ３Ｊ－８２０、ＣＳＧ ３ＰＡ－８２０Ｓ、ＣＳ ３ＳＨ－２２３、ＣＳ ３ＰＥ－４５４等が挙げられる。

[0031] ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、ガラス繊維（Ｂ）は、２０～３５質量％、好ましくは２５～３３質量％含まれる。ガラス繊維（Ｂ）の配合量が上記範囲より少ないと、機械的特性が劣る。ガラス繊維（Ｂ）の配合量が上記範囲より多いと、成形加工性が困難になる場合がある。

[0032] ＜架橋剤（Ｃ）＞

ポリアミド樹脂組成物は、架橋剤（Ｃ）を含む。

架橋剤（Ｃ）としては、多官能アクリル系モノマー、多官能アリル系モノ

マー、およびこれらの混合モノマー等が挙げられる。更に具体例を挙げると、例えば、多官能アクリル系モノマーとしては、エチレンオキシド変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ＥＯ変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ＰＯ変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレートおよびこれらの混合物が一般的である。特にトリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート（トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸のトリアクリル酸エステル）は皮膚刺激性が低く好ましく使用できる。

[0033] また、多官能アリル系モノマーとしては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスフォネートおよびこれらの混合物等がある。

[0034] これらの中でも、電子線照射による架橋しやすさの観点から、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスフォネートからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

[0035] 架橋剤には、必要に応じて開始剤、触媒、安定剤等を添加することができる。これらの開始剤、触媒、安定剤等は架橋剤に添加してもよいし、ポリアミド樹脂に添加してもよい。

[0036] ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、架橋剤（Ｃ）は、１～９質量％、好ましくは２～７質量％、より好ましくは３～６質量％含まれる。架橋剤（

Ｃ）の配合量が上記範囲より少ないと、架橋状態が不十分で引張強さや引張弾性率等の強度が劣る。架橋剤（Ｃ）の配合量が上記範囲より多いと、伸びや衝撃強さ等の耐衝撃性に悪影響を及ぼす。

[0037] ＜耐熱剤（Ｄ）＞

ポリアミド樹脂組成物は、耐熱剤を含む。

耐熱剤としては、成形体の耐熱性や耐酸化防止性を向上できるものが使用でき、有機系、無機系の耐熱剤をその目的に応じて使用できるが、無機系耐熱剤が好ましい。これらは、１種単独で用いても、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0038] （１）有機系耐熱剤

有機系耐熱剤としては、フェノール系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物、窒素系化合物等を挙げることができる。これらは、１種単独で用いても、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0039] （フェノール系化合物）

フェノール系化合物としてはヒンダードフェノール系化合物が好ましく挙げられる。本明細書において、ヒンダードフェノールとは、フェノールの水酸基のオルト位（以下、「ｏ位」ともいう）に置換基を有する化合物をいう。ｏ位の置換基としては、特に限定されないが、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ハロゲン等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基等のアルキル基が好ましく、嵩高いｉ－プロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基がより好ましく、ｔ－ブチル基が最も好ましい。また、ｏ位は、フェノールの水酸基に対する２つのｏ位がいずれも置換基を有することが好ましい。

[0040] ｏ位にｔ－ブチル基を有するヒンダードフェノールは、具体的には、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナムアミド）、ペンタエリスリトール－テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－プロピオネート、エチレン

ビス（オキシエチレン）ビス［３－（５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ｍ－トリル）プロピオネート］、３，９－ビス［２－〔３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕－１，１－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン、を挙げることができる。これらは１種単独で用いても２種以上組み合わせて用いてもよい。これらの耐熱剤の市販品としては、「Ｉｒｇａｎｏｘ（登録商標）１０１０」（ＢＡＳＦ社）、「Ｓｕｍｉｌｉｚｅｒ（登録商標）　ＧＡ－８０」（住友化学社）が挙げられる。これらは１種単独で用いても、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0041]（リン系化合物）

リン系化合物としてはヒンダードフェノールの亜リン酸エステル化合物、ヒンダードフェノールの次亜リン酸エステル化合物が好ましく、ｏ位にｔ－ブチル基を有するヒンダードフェノールの亜リン酸エステル化合物、ｏ位にｔ－ブチル基を有するヒンダードフェノールの次亜リン酸エステル化合物がより好ましく、ｏ位にｔ－ブチル基を有するヒンダードフェノールの亜リン酸エステル化合物がさらに好ましい。ｏ位にｔ－ブチル基を有するヒンダードフェノールの亜リン酸エステル化合物は、具体的には、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエルスリトールジフォスファイト、を挙げることができる。ｏ位にｔ－ブチル基を有するヒンダードフェノールの次亜リン酸エステル化合物は、具体的には、ｐ，ｐ，ｐ’，ｐ’－テトラキス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ）－４，４－ビフェニルジホスフィンを主成分とするビフェニル、三塩化リン及び２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールの反応生成物、を挙げることができる。これらの耐熱剤の市販品としては、「Ｉｒｇａｆｏｓ（登録商標）１６８」（ＢＡＳＦ社）、「Ｈｏｓｔａｎｏｘ（登録商標）Ｐ－ＥＰＱ」（クラリアントケミカルズ社）が挙げられる。これらは１種単独で用いても、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0042]（イオウ系化合物）

イオウ系化合物としては、ジステアリル－３，３－チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）、ジドデシル（３，３’－チオジプロピオネート）を挙げることができる。これらは、１種単独で用いても、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0043]（窒素系化合物）

窒素系化合物としては、メラミン、メラミンシアヌレート、ベングアナミン、ジメチロール尿素、シアヌール酸を挙げることができる。これらは、１種単独で用いても、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0044] 有機系耐熱剤としては、材料の着色の観点から、フェノール系化合物及びリン系化合物が好ましく、ヒンダードフェノール系化合物がより好ましい。

[0045]（２）無機系耐熱剤

耐熱剤の無機系耐熱剤の種類としては、銅化合物やハロゲン化カリウムであり、銅化合物としては、ヨウ化第一銅、臭化第一銅、臭化第二銅、酢酸銅等が挙げられる。耐熱性と金属腐食の抑制の観点からヨウ化第一銅が好ましい。ハロゲン化カリウムは、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム等が挙げられる。耐熱性と無機耐熱剤の長期安定性の観点からヨウ化カリウム及び／又は臭化カリウムが好ましい。これらは、１種単独で用いても、２種以上組み合わせて用いてもよい。例えば、ヨウ化第一銅とヨウ化カリウム及び／又は臭化カリウムとの組み合わせが好ましく挙げられる。

更に、メラミン、メラミンシアヌレート、ベングアナミン、ジメチロール尿素又はシアヌール酸などの含窒素化合物を併用するとより効果的である。

[0046] ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、耐熱剤（Ｄ）は、０．１～１．５質量％、より好ましくは０．２～１．３質量％、さらに好ましくは０．３～１．２質量％含まれる。耐熱剤の配合量が上記範囲より少ないと、成形体の熱劣化を招く恐れがあり、上記範囲より多いと、成形体からブリードアウトする蓋然性がある。

[0047]＜ガラス繊維以外の無機充填材（Ｅ）＞

ポリアミド樹脂組成物は、任意成分として、ガラス繊維以外の無機充填材を含むことが好ましい。

無機充填材としては、例えば、ワラストナイト、チタン酸カリウィスカ、酸化亜鉛ウィスカ、炭素繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維など、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、モンモリロナイト、合成雲母などの膨潤性の層状珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラスフレーク、ガラス・ビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、リン酸カルシウムおよびシリカが挙げられるが、シリカ、タルク及びガラスミルドファイバーからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。これらは１種単独でも、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0048] タルクの平均粒子径は、１～２０μｍが好ましく、２～１５μｍがより好ましい。タルクの平均粒子径は、レーザー回折・散乱法による粒子径分布測定方法による平均粒子径である。測定装置としては、株式会社島津製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置ＳＡＬＤ－７０００が挙げられる。タルクとして市販品を使用する場合は、タルクの平均粒子径は、市販品のカタログ値を採用する。

[0049] ガラスミルドファイバーの平均繊維長は、各繊維を粉砕後に測定され、１０～２００μｍが好ましく、３０～１５０μｍがより好ましい。平均繊維長は、例えば、ガラス繊維長測定機により求めることができるが、ガラスミルドファイバーとして市販品を使用する場合は、市販品のカタログ値とする。ガラスミルドファイバーの繊維径は２～３０μｍが好ましく、５～１５μｍがより好ましい。ガラスミルドファイバーの繊維径は、例えば、光学顕微鏡観察などを用いて画像解析装置により求めることができるが、ガラスミルドファイバーとして市販品を使用する場合は、市販品のカタログ値とする。

[0050] ガラス繊維以外の無機充填材（Ｅ）は、ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、０～６質量％、好ましくは０．５～５質量％、より好ましくは１～４質量％質量％含まれる。ガラス繊維以外の無機充填材（Ｅ）の含有割合が上記範囲にあると成形体の機械的特性が良好になる。

[0051] ポリアミド樹脂組成物は目的等に応じて、任意成分として、染料、顔料、粒子状補強物、可塑剤、酸化防止剤、発泡剤、耐候剤、結晶核剤、結晶化促進剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、着色剤等の機能性付与剤等を適宜含有していてもよい。これらの中で無機充填材としても機能するものについては、本発明では、無機充填材に含める。耐熱剤として機能するものついては、耐熱剤に含める。

任意の添加剤は、ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、好ましくは０．０１～１質量％、より好ましくは０．０５～０．５質量％含まれていてもよい。

[0052] ポリアミド樹脂組成物は、脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）以外の熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）以外の熱可塑性樹脂は、機械的特性や成形加工性の観点から、ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、２質量％以下が好ましく、０．１質量％未満がより好ましく、含まないことがさらに好ましい。

[0053] ＜ポリアミド樹脂組成物の製造方法＞

ポリアミド樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば次の方法を適用することができる。

脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）と、ガラス繊維（Ｂ）と、架橋剤（Ｃ）と、耐熱剤（Ｄ）と、その他任意成分との混合には、単軸、２軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、及びミキシングロールなど通常公知の溶融混練機が用いられる。例えば、２軸押出機を使用して、全ての原材料を配合後、溶融混練する方法、一部の原材料を配合後、溶融混練し、更に残りの原材料を配合し溶融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後、溶融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法など、いずれの方法

を用いてもよい。

[0054] ［ポリアミド樹脂組成物の成形体及びその用途］

ポリアミド樹脂組成物は、射出成形による射出成形体、押出成形による押出成形体、ブロー成形によるブロー成形体、回転成形による回転成形体の製造に好適に用いることができる。ポリアミド樹脂組成物は、射出成形性が良好であるので、射出成形による射出成形体により好適に用いることができる。

[0055] ポリアミド樹脂組成物から射出成形による射出成形体を製造する方法については特に制限されず、公知の方法を利用することができる。例えばＩＳＯ２９４－１に準拠した方法が参酌される。

[0056] ポリアミド樹脂組成物から押出成形により押出成形体を製造する方法については特に制限されず、公知の方法を利用することができる。

また、ポリエチレンなどのポリオレフィンや他の熱可塑性樹脂と共押出した後、ブロー成形を行い、多層構造体を得ることも可能である。その場合ポリアミド樹脂組成物層とポリオレフィンなどの他の熱可塑性樹脂層の間に接着層を設けることも可能である。多層構造体の場合、本発明のポリアミド樹脂組成物は外層、内層のいずれにも使用し得る。

[0057] ポリアミド樹脂組成物からブロー成形によりブロー成形体を製造する方法については特に制限されず、公知の方法を利用することができる。一般的には、通常のブロー成形機を用いパリソンを形成した後、ブロー成形を実施すればよい。パリソン形成時の好ましい樹脂温度は、ポリアミド樹脂組成物の融点より１０℃から７０℃高い温度範囲で行うことが好ましい。

[0058] ポリアミド樹脂組成物から回転成形による回転成形体を製造する方法については特に制限されず、公知の方法を利用することができる。例えば国際公開公報２０１９／０５４１０９に記載の方法が参酌される。

[0059] 射出成形による射出成形体、押出成形による押出成形体、ブロー成形によるブロー成形体、及び回転成形による回転成形体としては、特に限定されないが、スポイラー、エアインテークダクト、インテークマニホールド、レゾ

ネーター、燃料タンク、ガスタンク、作動油タンク、燃料フィラーチューブ、燃料デリバリーパイプ、その他各種ホース・チューブ・タンク類などの自動車部品、電動工具ハウジング、パイプ類などの機械部品を始め、タンク、チューブ、ホース、フィルム等の電気・電子部品、家庭・事務用品、建材関係部品、家具用部品など各種用途が好適に挙げられる。

また、耐熱性、耐寒性等、温度環境が大きく変動する環境で使用される部品、例えば、自動車等の車両分野におけるギヤ、ベルト等の駆動部品、及びタイヤのサイドウォール、ベルト等の摺動部品に好適に使用することができる。

これらの中でも、自動車部品、摺動部品又は電気・電子部品に好適に用いられる。

[0060] また、ポリアミド樹脂組成物は、ガスバリア性に優れるため、高圧ガスと接触する成形体、たとえば、高圧ガスに接するタンク、チューブ、ホース、フィルム等に好適に用いられる。前記ガスの種類としては、特に制限されず、水素、窒素、酸素、ヘリウム、メタン、ブタン、プロパン等が挙げられ、極性の小さいガスが好ましく、水素、窒素、メタンが特に好ましい。

[0061] また、ポリエチレンなどのポリオレフィンや他の熱可塑性樹脂と共押出した後、ブロー成形を行い、多層構造体を得ることも可能である。その場合ポリアミド樹脂組成物層とポリオレフィンなどの他の熱可塑性樹脂層の間に接着層を設けることも可能である。多層構造体の場合、本発明の ポリアミド樹脂組成物は、外層、内層のいずれにも使用し得る。

[0062] ポリアミド樹脂組成物からなる成形体の密度は、１．２０～１．２８ｇ／ｍｌが好ましく、１．２２～１．２６ｇ／ｍｌがより好ましい。

密度が上記範囲にあると、成形体の機械的特性が良好である。

[0063] ＜ポリアミド樹脂組成物架橋体＞

ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂組成物からなる成形体に活性エネルギー線を照射してポリアミド樹脂組成物架橋体として用いることも好ましい。

活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、α 線、β 線、イオン線、粒子線、Ｘ 線、γ 線等が挙げられ、紫外線、電子線が好ましい。

[0064] 紫外線の光源は、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等が使用できる。照射時間は、重合性不飽和結合を有する化合物の種類、光重合開始剤の種類、塗膜厚、紫外線源等の条件により適宜変えうる。作業性の点から、１～６０秒照射することが好ましい。更に硬化反応を完結させる目的で、紫外線照射後加熱処理することもできる。 本発明の組成物を硬化させる際に使用する紫外線の照射量としては、速硬化性、作業性の観点から、３００～３，０００ｍＪ／ｃｍ$^2$が好ましい。

[0065] 活性エネルギー線として電子線等を使用することもできる。電子線により硬化させる場合は、光重合開始剤は添加しなくても良く、１００～５００ｅＶのエネルギーを有する電子線加速装置を使用するのが好ましい。

[0066] ポリアミド樹脂組成物からなる成形体に、電子線照射後のポリアミド樹脂組成物架橋体の密度は、１．２０～１．２８ｇ／ｍｌが好ましく、１．２２～１．２６ｇ／ｍｌがより好ましい。

密度が上記範囲にあると、架橋体の機械的特性が良好である。

[0067] ポリアミド樹脂組成物架橋体の用途は、上述したポリアミド樹脂組成物の成形体の用途と同様の用途が挙げられる。

## 実施例

[0068] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

実施例、比較例及び原料の数値は、以下の方法により測定した。

[0069] ＜相対粘度＞

ＪＩＳ Ｋ６９２０－２に準拠し、ポリアミド樹脂１ｇを９６％濃硫酸１００ｍｌに溶解させ、２５℃で測定した値である。

[0070] ＜末端アミノ基濃度＞

ポリアミド樹脂をフェノールとメタノールの混合溶媒に溶解させ中和滴定で

求めた。

[0071] ＜融点＞

ＩＳＯ　１１３５７－３に準拠して、示差走査熱量測定装置を用いて、試料を予想される融点以上の温度に加熱し、次に、この試料を１分間あたり１０℃の速度で降温し、３０℃まで冷却、そのまま約１分間放置したのち、１分間あたり２０℃の速度で昇温することにより測定される融解曲線のピーク値の温度を融点とした。電子線照射前の値は、２００℃未満を合格とし、電子線照射後の値は、２００℃未満を合格とした。

[0072] ＜密度＞

ＩＳＯ１１８３－３（ガスピクノメーター法）に準拠し、ポリアミド樹脂組成物を射出成形して得られたＩＳＯ　ＴＹＰＥ－Ｂ型試験片を用いて測定され、電子線照射前の値は、１．２８ｇ／ｃｍ$^3$未満を合格とし、電子線照射後の値は、１．２８ｇ／ｃｍ$^3$未満を合格とした。

[0073] ＜吸水率＞

ポリアミド樹脂組成物を射出成形して得られたＩＳＯ　ＴＹＰＥ－Ａ試験片を８０℃の水に２４時間浸漬させ、浸漬前後の試験片の質量差から吸水率を算出した。電子線照射前の値は１．０％未満を合格とし、電子線照射後の値は、１．０％未満を合格とした。

[0074] ＜機械的特性＞

ポリアミド樹脂組成物及び電子照射線を照射して得られたポリアミド樹脂組成物をそれぞれ射出成形して得られたＩＳＯ　ＴＹＰＥ－Ａ型試験片及びＩＳＯ　ＴＹＰＥ－Ｂ型試験片を用いて以下の機械的特性を測定した。

[0075] （１）引張強さ及び引張破壊ひずみ

ＩＳＯ５２７に準じて、インストロン製引張試験機型式５５６７を使用して２３℃で測定した。

引張強さについては、電子線照射前の値は１２０ＭＰａ超を合格とし、電子線照射後の値は、１２５ＭＰａ以上を合格とした。

引張破壊ひずみについては、電子線照射前の値は８％以下を合格とし、電子

線照射後の値は、６％以下を合格とした。

[0076] （２）曲げ強さ及び曲げ弾性率

ＩＳＯ１７８に準拠した方法でインストロン製引張試験機型式５５６７を使用して２３℃で測定した。

曲げ強さについては、電子線照射前の値は１８０ＭＰａ超を合格とし、電子線照射後の値は、１８５ＭＰａ超を合格とした。

曲げ弾性率については、電子線照射前の値は６，３００ＭＰａ超を合格とし、電子線照射後の値は、６，５００ＭＰａ超を合格とした。

[0077] （３）シャルピー衝撃強さ

ＩＳＯ５２７－２／１Ａ／５０に準じて、インストロン製引張試験機型式５５６７を使用して２３℃で測定した。

電子線照射前の値は１８ｋＪ／$m^2$以上を合格とし、電子線照射後の値は、１７ｋＪ／$m^2$以上を合格とした。

[0078] （４）ロックウェル硬度（Ｍスケール）

ＩＳＯ　６５０８－１に準じて、株式会社明石製作所製の電動デジタルロックウェル硬度計型式ＡＲＤ－Ｐを使用して、２３℃で測定した。

電子線照射前の値は　５５以上を合格とし、電子線照射後の値で、６３以上を合格とした。

[0079] 以上の測定値から、以下の基準で総合評価を行なった。

〇：上記各測定値の全ての合格基準を満たす

×：上記各測定値の合格基準の中で１以上を満たさない。

[0080] ［実施例１～４、比較例１～５］

表１に記載した各成分を二軸混練機ＺＳＫ３２－Ｍｃ、シリンダー径３２ｍｍ　Ｌ／Ｄ４７で、シリンダー温度２２０℃、スクリュー回転２２０ｒｐｍ、吐出量４０ｋｇ／ｈｒｓにて溶融混練し、目的とするポリアミド樹脂組成物ペレットを作製した。得られたポリアミド樹脂組成物ペレットから上記方法にて試験片を作成し、電子線照射前の評価に用いた。

電子線照射前の評価で用いた試験片に電子線１００ｋＧｙ、電子線エネル

ギー４．８ＭｅＶ照射し、電子線照射後の評価に用いた。

結果を表１に示す。

なお、表中の組成の単位は質量％であり、樹脂組成物全体を１００質量％とする。

[0081] 表１に記載の成分は、以下のものを使用した。

ＰＡ１２（１）：ポリアミド１２、相対粘度２．２、融点１７９℃、末端アミノ基濃度３３μｍｏｌ／ｇ、宇部興産株式会社製

ＰＡ１２（２）：ポリアミド１２、相対粘度２．２、融点１７９℃、末端アミノ基濃度２２μｍｏｌ／ｇ、宇部興産株式会社製

ＰＡ１２（３）：ポリアミド１２、相対粘度２．５、融点１７８℃、末端アミノ基濃度２３μｍｏｌ／ｇ、宇部興産株式会社製

ＰＡ１２（４）：ポリアミド１２、相対粘度１．９、融点１７９℃、末端アミノ基濃度２７μｍｏｌ／ｇ、宇部興産株式会社製

ＰＡ６：ポリアミド６、相対粘度２．６、融点２２０℃、末端アミノ基濃度３６μｍｏｌ／ｇ、宇部興産株式会社製

ガラス繊維（１）：ＣＳＧ　３Ｊ－８２０、Ｅ－ガラス、カット長３ｍｍ、断面形状：扁平形　短径５μｍ×長径２０μｍ（カタログ値）、バインダー成分：ウレタン（日東紡績社製）

ガラス繊維（２）:ＥＣＳ　０３Ｔ－９２０ＥＷ、Ｅ－ガラス、カット長３ｍｍ、断面形状：扁平形　短径７μｍ×長径２８μｍ（カタログ値）、バインダー成分：ウレタン＋酸共重合物（日本電気硝子社製）

ガラス繊維（３）:ＨＰ３６１０ＸＭ、Ｒ－ガラス、カット長３ｍｍ、断面形状：円形　平均繊維径１０μｍ（カタログ値）、バインダー成分：ウレタン及び酸共重合物（日本電気硝子社製）

架橋剤及び無機充填材：ＷＨ－６０（登録商標）（三菱ケミカル社製）本製品中に架橋剤であるトリアリルイソシアヌレートを重量比６０％を含み、残りの重量比４０％は無機充填剤である。

耐熱剤：ヨウ化第一銅、ヨウ化カリウムの１：６混合物

結晶化促進剤（無機充填材）：ミクロエース（登録商標）Ｌ－１、平均粒形Ｄ５０：５μｍ（日本タルク社製）

[0082] [表1]

| | | | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 組成 | ポリアミド樹脂 | PA12 (1) | 質量% | 59.9 | 59.9 | 59.9 | - | - | - | - | - | - |
| | | PA12 (2) | | - | - | - | 66.0 | 52.5 | - | 69.5 | - | - |
| | | PA12 (3) | | - | - | - | - | - | 59.5 | - | - | - |
| | | PA12 (4) | | - | - | - | - | - | - | - | - | 96.8 |
| | | PA6 | | - | - | - | - | - | - | - | 69.5 | - |
| | ガラス繊維 | ガラス繊維(1) | | 30.0 | - | - | 30.0 | 40.0 | 40.0 | 30.0 | 30.0 | 0.0 |
| | | ガラス繊維(2) | | - | 30.0 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | ガラス繊維(3) | | - | - | 30.0 | - | - | - | - | - | - |
| | 無機充填材 | | | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 1.4 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.2 |
| | 架橋剤 | トリアリルイソシアヌレート | | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 2.1 | 4.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.0 |
| | 耐熱剤 | | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | - |
| | 結晶化促進剤 | | | 0.7 | 0.7 | 0.7 | - | - | - | - | - | - |
| | 合計 | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 電子線照射前 | 融点 | | ℃ | 179 | 179 | 179 | 179 | 179 | 178 | 179 | 220 | 179 |
| | 密度 | | g/cm$^3$ | 1.24 | 1.24 | 1.24 | 1.24 | 1.34 | 1.34 | 1.24 | 1.36 | 1.02 |
| | 引張強さ | | MPa | 123 | 122 | 131 | 122 | 138 | 144 | 120 | 184 | 45 |
| | 引張破壊ひずみ | | % | 7 | 6 | 8 | 7 | 6 | 7 | 8 | 3 | >100 |
| | 曲げ強さ | | MPa | 187 | 189 | 198 | 181 | 206 | 209 | 180 | 270 | 60 |
| | 曲げ弾性率 | | MPa | 7,250 | 7,280 | 8,050 | 6,370 | 9,040 | 8,500 | 5,800 | 8,600 | 1,500 |
| | シャルピー衝撃強さ | | kJ/m$^2$ | 19 | 21 | 24 | 23 | 25 | 28 | 26 | 16 | 3 |
| | ロックウェル硬度（Mスケール） | | - | 61 | 60 | 60 | 58 | 78 | 73 | 60 | 93 | - |
| | 吸水率 | | % | 0.71 | 0.76 | 0.88 | 0.70 | 0.60 | 0.60 | 0.90 | 4.70 | 1.30 |
| 電子線照射後 | 融点 | | ℃ | 179 | 179 | 179 | 179 | 179 | 179 | 179 | 220 | 179 |
| | 密度 | | g/cm$^3$ | 1.26 | 1.26 | 1.26 | 1.25 | 1.36 | 1.35 | 1.24 | - | 1.02 |
| | 引張強さ | | MPa | 134 | 131 | 139 | 125 | 145 | 144 | 122 | - | 50 |
| | 引張破壊ひずみ | | % | 5 | 5 | 6 | 6 | 5 | 6 | 7 | - | >100 |
| | 曲げ強さ | | MPa | 207 | 203 | 215 | 189 | 213 | 210 | 182 | - | 65 |
| | 曲げ弾性率 | | MPa | 8,160 | 8,110 | 8,470 | 6,720 | 9,810 | 8,610 | 5,930 | - | 1,600 |
| | シャルピー衝撃強さ | | kJ/m$^2$ | 17 | 18 | 21 | 21 | 24 | 26 | 25 | - | 3 |
| | ロックウェル硬度（Mスケール） | | - | 74 | 73 | 71 | 64 | 80 | 74 | 62 | - | - |
| | 吸水率 | | % | 0.68 | 0.73 | 0.85 | 0.68 | 0.58 | 0.60 | 0.90 | - | 1.30 |
| | 総合評価 | | | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × |

[0083] 実施例１～５と比較例１とを比較すると、本発明の範囲よりポリアミド樹脂の量が少なく、ガラス繊維の量が多いと、電子線照射の前も後も、密度が高くなることがわかる。

実施例１～５と比較例２とを比較すると、架橋剤を含まず、本発明の範囲よりガラス繊維の量が多いと、電子線照射の前も後も、密度が高くなることがわかる。

実施例１～５と比較例３とを比較すると、架橋剤を含まないと、電子線照射の前も後も、曲げ強さ及び曲げ弾性率の値が低くなることがわかる。

実施例１～５と比較例４とを比較すると、ポリアミド樹脂としてポリアミド６を使用すると、電子線照射の前の密度が高いとともに、吸水率が高くなることがわかる。

実施例１～５と比較例５とを比較すると、ガラス繊維を含まないと、電子線照射の前も後も、曲げ強さ及び曲げ弾性率の値が低くなるとともに、吸水率が高くなることがわかる。

## 産業上の利用可能性

[0084] ポリアミド樹脂組成物は、射出成形による射出成形体、押出成形による押出成形体、ブロー成形によるブロー成形体、回転成形による回転成形体として使用できる。これらの成形体およびその架橋体は、特に、自動車部品、摺動部品又は電気・電子部品に好適に用いられる。

# 請求の範囲

[請求項1] ポリアミド樹脂組成物１００質量％中、脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）５５～７８質量％、ガラス繊維（Ｂ）２０～３５質量％、架橋剤（Ｃ）１～９質量％、耐熱剤（Ｄ）０．１～１．５質量％及びガラス繊維以外の無機充填材（Ｅ）０～６質量％を含み、
前記脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）が、アミド基１個に対する平均炭素原子数が６超であるポリアミド樹脂組成物。

[請求項2] 前記脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）が、ＩＳＯ　１１３５７－３に準拠して測定した融点が１７０～２１０℃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] 前記脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）が、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド９１２）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド１０１０）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド１０１２）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド１２１２）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド１１）、及びポリドデカンアミド（ポリアミド１２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の単独重合体、並びにポリアミド６／１２共重合体及びポリアミド６／６６／１２共重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種の共重合体からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項１に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項4] 前記架橋剤（Ｃ）が、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスフォネートからなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項１に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項5] 前記耐熱剤（Ｄ）が、無機系耐熱剤である請求項１に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項6] 前記ガラス繊維（Ｂ）が表面処理剤及び／又はバインダーにより表面処理されている請求項１に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項に記載のポリアミド樹脂組成物の成形体。

[請求項8] 請求項７に記載のポリアミド樹脂組成物の成形体に活性エネルギー線を照射して得られるポリアミド樹脂組成物架橋体。

[請求項9] 密度が１．２０～１．２８ｇ／ｍｌである請求項８に記載のポリアミド樹脂組成物架橋体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2022/031845**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C08L 77/06***(2006.01)i; ***C08K 5/3477***(2006.01)i; ***C08K 7/14***(2006.01)i
FI: C08L77/06; C08K7/14; C08K5/3477

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)

C08L77/06; C08K5/3477; C08K7/14

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 | WO 2010/084845 A1 (UNITIKA LTD.) 29 July 2010 (2010-07-29)<br>claims, paragraphs [0049], [0074], examples | 1-9 |
| Y | JP 2016-199665 A (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER INC.) 01 December 2016 (2016-12-01)<br>claims, paragraph [0060], examples | 1-9 |
| Y | WO 03/037968 A1 (TOYO BOSEKI KK) 08 May 2003 (2003-05-08)<br>claims, page 4, lines 9-22, page 5, lines 14-22, examples | 1-9 |
| Y | JP 46-42027 B1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 11 December 1971 (1971-12-11)<br>column 2 | 1-9 |
| Y | JP 5-247876 A (DAICEL HUELS LTD.) 24 September 1993 (1993-09-24)<br>paragraph [0006] | 1-9 |
| Y | JP 8-291251 A (UBE IND., LTD.) 05 November 1996 (1996-11-05)<br>paragraph [0022] | 1-9 |

☑ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **25 October 2022** | **01 November 2022** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 2020-125439 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 August 2020 (2020-08-20)<br>claims, examples | 5 |
| Y | JP 10-338808 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 22 December 1998 (1998-12-22)<br>claims, example 2 | 5 |
| Y | JP 52-27594 A (DAICEL LTD.) 01 March 1977 (1977-03-01)<br>claims, page 3, upper left column to upper right column | 5 |
| Y | JP 56-4651 A (UBE IND., LTD.) 19 January 1981 (1981-01-19)<br>claims, page 1, lower left column to page 2, lower left column | 5 |
| A | JP 2011-500952 A (EMS-PATENT AG) 06 January 2011 (2011-01-06)<br>entire text | 1-9 |
| A | JP 2016-211598 A (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER INC.) 15 December 2016 (2016-12-15)<br>entire text | 1-9 |
| A | JP 3-33134 A (MITSUBISHI KASEI CORP.) 13 February 1991 (1991-02-13)<br>entire text | 1-9 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2022/031845**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| WO 2010/084845 A1 | 29 July 2010 | CN 102203191 A<br>TW 201035204 A | |
| JP 2016-199665 A | 01 December 2016 | (Family: none) | |
| WO 03/037968 A1 | 08 May 2003 | (Family: none) | |
| JP 46-42027 B1 | 11 December 1971 | (Family: none) | |
| JP 5-247876 A | 24 September 1993 | (Family: none) | |
| JP 8-291251 A | 05 November 1996 | US 5786423 A<br>column 4, lines 40-50<br>EP 738763 A1 | |
| JP 2020-125439 A | 20 August 2020 | (Family: none) | |
| JP 10-338808 A | 22 December 1998 | (Family: none) | |
| JP 52-27594 A | 01 March 1977 | (Family: none) | |
| JP 56-4651 A | 19 January 1981 | (Family: none) | |
| JP 2011-500952 A | 06 January 2011 | US 2010/0237271 A1<br>whole document<br>EP 2055742 A1 | |
| JP 2016-211598 A | 15 December 2016 | (Family: none) | |
| JP 3-33134 A | 13 February 1991 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/031845

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 77/06(2006.01)i; C08K 5/3477(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i
FI: C08L77/06; C08K7/14; C08K5/3477

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））

C08L77/06; C08K5/3477; C08K7/14

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 | １９７１－２０２２年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２２年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２２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 | WO 2010/084845 A1（ユニチカ株式会社）29.07.2010（2010-07-29）<br>特許請求の範囲、[0049][0074]、実施例 | 1-9 |
| Y | JP 2016-199665 A（住友電工ファインポリマー株式会社）01.12.2016（2016-12-01）<br>特許請求の範囲、[0060]、実施例 | 1-9 |
| Y | WO 03/037968 A1（東洋紡績株式会社）08.05.2003（2003-05-08）<br>特許請求の範囲、４頁９－２２行、５頁１４－２２行、実施例 | 1-9 |
| Y | JP 46-42027 B1（東レ株式会社）11.12.1971（1971-12-11）<br>第２欄 | 1-9 |
| Y | JP 5-247876 A（ダイセル・ヒュルス株式会社）24.09.1993（1993-09-24）<br>[0006] | 1-9 |
| Y | JP 8-291251 A（宇部興産株式会社）05.11.1996（1996-11-05）<br>[0022] | 1-9 |
| Y | JP 2020-125439 A（東レ株式会社）20.08.2020（2020-08-20）<br>特許請求の範囲、実施例 | 5 |

☑ 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抵触するものではなく、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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 25.10.2022 | 01.11.2022 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
渡辺　陽子 4J 9279
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 10-338808 A (東レ株式会社) 22.12.1998 (1998-12-22)<br>特許請求の範囲、実施例２ | 5 |
| Y | JP 52-27594 A (ダイセル株式会社) 01.03.1977 (1977-03-01)<br>特許請求の範囲、３頁左上欄－右上欄 | 5 |
| Y | JP 56-4651 A (宇部興産株式会社) 19.01.1981 (1981-01-19)<br>特許請求の範囲、１頁左下欄－２頁左下欄 | 5 |
| A | JP 2011-500952 A (エーエムエスーパテント アクチェンゲゼルシャフト) 06.01.2011 (2011-01-06)<br>全文 | 1-9 |
| A | JP 2016-211598 A (住友電工ファインポリマー株式会社) 15.12.2016 (2016-12-15)<br>全文 | 1-9 |
| A | JP 3-33134 A (三菱化成株式会社) 13.02.1991 (1991-02-13)<br>全文 | 1-9 |

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/031845

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| WO 2010/084845 A1 | 29.07.2010 | CN 102203191 A<br>TW 201035204 A | |
| JP 2016-199665 A | 01.12.2016 | （ファミリーなし） | |
| WO 03/037968 A1 | 08.05.2003 | （ファミリーなし） | |
| JP 46-42027 B1 | 11.12.1971 | （ファミリーなし） | |
| JP 5-247876 A | 24.09.1993 | （ファミリーなし） | |
| JP 8-291251 A | 05.11.1996 | US 5786423 A<br>column4 lines40-50<br>EP 738763 A1 | |
| JP 2020-125439 A | 20.08.2020 | （ファミリーなし） | |
| JP 10-338808 A | 22.12.1998 | （ファミリーなし） | |
| JP 52-27594 A | 01.03.1977 | （ファミリーなし） | |
| JP 56-4651 A | 19.01.1981 | （ファミリーなし） | |
| JP 2011-500952 A | 06.01.2011 | US 2010/0237271 A1<br>whole document<br>EP 2055742 A1 | |
| JP 2016-211598 A | 15.12.2016 | （ファミリーなし） | |
| JP 3-33134 A | 13.02.1991 | （ファミリーなし） | |