

(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
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/113736 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 69/26 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
C08K 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055161
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 25 日(25.03.2010)
- (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 2009-080998 2009 年 3 月 30 日(30.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];
〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 公哉
(KATO, Koya) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市
港区大江町 9 番地の 1 東レ株式会社 名古屋
事業場内 Aichi (JP). 増永 淳史(MASUNAGA,
Atsushi) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市港区大
江町 9 番地の 1 東レ株式会社名古屋事業場
内 Aichi (JP). 松岡 英夫(MATSUOKA, Hideo) [JP/
JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町 9 番

地の 1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi
(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, 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, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYAMIDE RESIN, POLYAMIDE RESIN COMPOSITION, AND MOLDED ARTICLE COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂組成物およびこれらからなる成形品

(57) Abstract: A polyamide resin obtained by heating and condensation-polymerizing ingredients mainly comprising pentamethylenediamine having a total content of 2,3,4,5-tetrahydropyridine and piperidine of 0.10 wt.% or lower and an aliphatic dicarboxylic acid having 7 or more carbon atoms, a 0.01 g/mL solution of the polyamide resin in 98% sulfuric acid having a relative viscosity at 25°C of 1.8-4.5. The polyamide resin has excellent heat resistance, extremely low water absorption, and excellent melt residence stability and is hence suitable for use as long molded articles represented by automotive radiator tanks, etc.

(57) 要約: 2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンとピペリジンの総含有量が 0.10 重量%以下のペン
タメチレンジアミンと炭素数 7 以上の脂肪族ジカルボン酸を主要成分とし、加熱重縮合することによっ
て得られる、0.01 g/mL の 98% 硫酸溶液の 25°C における相対粘度が 1.8~4.5 であるポ
リアミド樹脂は耐熱性、低吸水性、溶融滞留安定性に優れるので、自動車のラジエータータンク等に代表
される長尺成形品に好適に用いることができる。



WO 2010/113736 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂組成物およびこれらからなる成形品

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、低吸水性、滞留安定性に優れるポリアミド樹脂に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、優れた耐熱性、成形性、剛性、強靱性などの特徴を有するため、自動車アンダーフード部品として、ラジエータータンクのトップ及びベース、シリンダヘッドカバー、キャニスタ、ギヤ、バルブ、コネクタ、スルーアンカー、各種タンク類、ブレーキ配管、燃料配管用チューブ、ホイールキャップ外装部品などに使用されている。

[0003] しかしながら、ポリアミド樹脂は他の樹脂に比べて吸水し易く、吸水によって、材料剛性、耐熱性の低下、さらに寸法が変動しやすいために、樹脂部品に適用する際の妨げとなっている。また、冬季の路面凍結防止剤として散布される塩化カルシウム、塩化マグネシウムに対する耐性がさらに高い材料が求められている。

[0004] ナイロン610、ナイロン612に代表される高級ポリアミドは、ナイロン6やナイロン66と比較して低吸水性であるため、寸法安定性、耐薬品性などが良好であり、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどの道路凍結防止剤に対する耐性にも優れることが知られている。特許文献1、特許文献2には、これら高級ポリアミドを使用したポリアミド樹脂組成物が開示されている。しかしながら、ナイロン610やナイロン612は、溶融滞留時に増粘し易く、成形加工性が不安定となる課題があった。

[0005] 一方、特許文献3には、ナイロン510（融点：196℃）が開示されている。しかしながら、ナイロン510の原料であるペンタメチレンジアミンには、不純物として2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンやピペリジンの

含有量が多く、加熱重縮合による得られるナイロン510の融点は、非特許文献1に示される界面重縮合により得られるナイロン510の融点（216℃）よりも低く、構造に欠陥があることが課題となっていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭57-212252号公報

特許文献2：特開2007-112915号公報

特許文献3：特開2003-292614号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., Vol. 37, 2383-2395 (1999)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、耐熱性、低吸水性、滞留安定性に優れるポリアミド樹脂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

[0009] 本発明者等は、ポリアミド樹脂の原料となるペンタメチレンジアミンに含まれる不純物を特定量以下とすることで、耐熱性、溶融滞留安定性、および低吸水性に優れるポリアミド樹脂が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0010] すなわち本発明は、

(i) 2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンとピペリジンの総含有量が0.10重量%以下のペンタメチレンジアミンと炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸を主要成分とし、加熱重縮合することによって得られる、0.01g/mlの98%硫酸溶液の25℃における相対粘度が1.8~4.5であるポリアミド樹脂、

(ii) ポリアミド樹脂の硫酸相対粘度をX、融点+30℃で1時間溶融滞

留させた後の硫酸相対粘度をYとしたとき、 Y/X が1.00以上1.30以下である (i) 記載のポリアミド樹脂、

(iii) 融点が200℃以上である (i) または (ii) 記載のポリアミド樹脂、

(iv) 炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸がアゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、およびドデカン二酸から選ばれる少なくとも1種である (i) ~ (iii) いずれかに記載のポリアミド樹脂、

(v) (i) ~ (iv) いずれかに記載のポリアミド樹脂100重量部に対して、繊維状充填材0.1~200重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物、

(vi) 繊維状充填材がガラス繊維および/または炭素繊維である (v) に記載のポリアミド樹脂組成物、

(vii) (i) ~ (iv) いずれかに記載のポリアミド樹脂100重量部に対して、耐衝撃性改良剤1~100重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物、

(viii) (i) ~ (iv) いずれかに記載のポリアミド樹脂100重量部に対して、難燃剤1~50重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物、

(ix) (i) ~ (iv) いずれかに記載のポリアミド樹脂100重量部に対して、主要成分以外のポリアミド樹脂1~40重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物、

(x) (i) ~ (iv) いずれかに記載のポリアミド樹脂または (v) ~ (ix) いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を射出成形してなる成形品、

(xi) 成形品が長尺である (x) に記載の成形品、

(xii) 2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンとピペリジンの総含有量が0.10重量%以下のペンタメチレンジアミンと炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸を主要成分とした原料を加熱重縮合することによって得られる (i) ~ (iv) いずれかに記載のポリアミド樹脂の製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、耐熱性、低吸水性、溶融滞留安定性に優れるペンタメチレンジアミンを構成成分とするポリアミド樹脂を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明で使用するペンタメチレンジアミンは、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン、ピペリジン、および、その他の不純物を含有したものを含み、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンとピペリジンの総含有量が0.10重量%以下であることが必要である。

[0013] 本発明で使用するペンタメチレンジアミンと炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸を主要成分として含有するポリアミド樹脂とは、ペンタメチレンジアミンと炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸の総重量が、原料となる単量体の70wt%以上であるポリアミド樹脂である。より好ましくは80wt%以上、さらに好ましくは90wt%以上である。主要成分以外の成分は、主要成分に共重合することにより導入することができる。炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸を用いることで、吸水率が低いポリアミド樹脂を得ることができる。

[0014] 炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸としては、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられる。特に、ジカルボン酸の入手性が容易であり、得られるポリアミド樹脂組成物の低吸水性と耐熱性のバランスに優れるアゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸が好ましい。

[0015] ポリアミド樹脂に含有される30wt%未満の共重合単位としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸のような脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸のような脂環式ジ

カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 13-ジアミノトリデカン、1, 14-ジアミノテトラデカン、1, 15-ジアミノペンタデカン、1, 16-ジアミノヘキサデカン、1, 17-ジアミノヘプタデカン、1, 18-ジアミノオクタデカン、1, 19-ジアミノノナデカン、1, 20-ジアミノエイコサン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタンなどの脂肪族ジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタンのような脂環式ジアミン、キシリレンジアミンのような芳香族ジアミンなどが挙げられる。

[0016] 本発明を構成するペンタメチレンジアミンの製法に制限はないが、例えば、2-シクロヘキセン-1-オンなどのビニルケトン類を触媒としてリジンから有機合成する方法（特開昭60-23328号公報）、リジン脱炭酸酵素を用いてリジンから転換する酵素法（特開2004-114号公報、特開2005-6650号公報）、糖類を原料とする発酵法（特開2004-222569号公報、WO2007/113127）などが既に提案されている。有機合成法では、反応温度が約150℃と高いのに対し、酵素法、発酵法では100℃未満であり、後者の方法を用いる方が、副反応をより低減できると考えられるため、原料としては後者の方法によって得られたペンタメチレンジアミンを用いることが好ましい。

[0017] 酵素法で使用するリジン脱炭酸酵素は、リジンをペンタメチレンジアミンに転換させる酵素であり、*Escherichia coli* K12株をはじめとするエシェリシア属微生物のみならず、多くの生物に存在することが知られている。

[0018] 本発明において使用するのが好ましいリジン脱炭酸酵素は、これらの生物に存在するものを使用することができ、リジン脱炭酸酵素の細胞内での活性

が上昇した組換え細胞由来のものも使用できる。

- [0019] 組換え細胞としては、微生物、動物、植物、または昆虫由来のものが好ましく使用できる。例えば動物を用いる場合、マウス、ラットやそれらの培養細胞などが用いられる。植物を用いる場合、例えばシロイヌナズナ、タバコやそれらの培養細胞が用いられる。また、昆虫を用いる場合、例えばカイコやその培養細胞などが用いられる。また、微生物を用いる場合、例えば、大腸菌などが用いられる。
- [0020] また、リジン脱炭酸酵素を複数種組み合わせて使用しても良い。
- [0021] このようなリジン脱炭酸酵素を持つ微生物としては、バシラス・ハロドゥランス (*Bacillus halodurans*)、バシラス・サブチリス (*Bacillus subtilis*)、エシェリシア・コリ (*Escherichia coli*)、セレノモナス・ルミナンチウム (*Selenomonas ruminantium*)、ビブリオ・コレラ (*Vibrio cholerae*)、ビブリオ・パラヘモリティカス (*Vibrio parahaemolyticus*)、ストレプトマイセス・コエリカーラ (*Streptomyces coelicolor*)、ストレプトマイセス・ピロサス (*Streptomyces pilosus*)、エイケネラ・コロデンス (*Eikenella corrodens*)、イユバクテリウム・アシダミノフィルム (*Eubacterium acidaminophilum*)、サルモネラ・ティフィムリウム (*Salmonella typhimurium*)、ハフニア・アルベイ (*Hafnia alvei*)、ナイセリア・メニンギチデス (*Neisseria meningitidis*)、テルモプラズマ・アシドフィルム (*Thermoplasma acidophilum*)、ピロコッカス・アビシ (*Pyrococcus abyssi*) または コリネバクテリウム・グルタミカス (*Corynebacterium glutamicum*) 等が挙げられる。
- [0022] リジン脱炭酸酵素を得る方法に特に制限はないが、例えば、リジン脱炭酸酵素を有する微生物や、リジン脱炭酸酵素の細胞内での活性が上昇した組換

え細胞などを適当な培地で培養し、増殖した菌体を回収し、休止菌体として用いることも可能であり、また当該菌体を破砕して無細胞抽出液を調製して用いることも可能であり、また必要に応じて精製して用いることも可能である。

[0023] リジン脱炭酸酵素を抽出するために、リジン脱炭酸酵素を有する微生物や組換え細胞を培養する方法に特に制限はないが、例えば微生物を培養する場合、使用する培地は、炭素源、窒素源、無機イオンおよび必要に応じその他有機成分を含有する培地が用いられる。例えば、*E. coli* の場合しばしば LB 培地が用いられる。炭素源としては、グルコース、ラクトース、ガラクトース、フラクトース、アラビノース、マルトース、キシロース、トレハロース、リボースや澱粉の加水分解物などの糖類、グリセロール、マンニトールやソルビトールなどのアルコール類、グルコン酸、フマル酸、クエン酸やコハク酸等の有機酸類を用いることができる。窒素源としては、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等の無機アンモニウム塩、大豆加水分解物などの有機窒素、アンモニアガス、アンモニア水等を用いることができる。有機微量栄養素としては、各種アミノ酸、ビタミン B 1 等のビタミン類、RNA 等の核酸類などの要求物質または酵母エキスを適量含有させることが望ましい。それらの他に、必要に応じて、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、鉄イオン、マンガンイオン等が少量添加される。

[0024] 培養条件にも特に制限はなく、例えば *E. coli* の場合、好気条件下で 16～72 時間程度実施するのが良く、培養温度は 30℃～45℃に、特に好ましくは 37℃に、培養 pH は 5～8 に、特に好ましくは pH 7 に制御するのがよい。なお pH 調整には無機あるいは有機の酸性あるいはアルカリ性物質、さらにアンモニアガス等を使用することができる。

[0025] 増殖した微生物や組換え細胞は、遠心分離等により培養液から回収することができる。回収した微生物や組換え細胞から無細胞抽出液を調整するには、通常の方法が用いられる。すなわち、微生物や組換え細胞を超音波処理、ダイノミル、フレンチプレス等の方法にて破砕し、遠心分離により菌体残渣

を除去することにより無細胞抽出液が得られる。

[0026] 無細胞抽出液からリジン脱炭酸酵素を精製するには、硫安分画、イオン交換クロマトグラフィー、疎水クロマトグラフィー、アフィニティークロマトグラフィー、ゲル濾過クロマトグラフィー、等電点沈殿、熱処理、pH処理等酵素の精製に通常用いられる手法が適宜組み合わせられて用いられる。精製は、完全精製である必要は必ずしもなく、リジン脱炭酸酵素以外のリジンの分解に関与する酵素、生成物であるペンタメチレンジアミンの分解酵素等の夾雑物が除去できればよい。

[0027] リジン脱炭酸酵素によるリジンからペンタメチレンジアミンへの変換は、上記のようにして得られるリジン脱炭酸酵素を、リジンに接触させることによって行うことができる。

[0028] 反応溶液中のリジンの濃度については、特に制限はない。リジン脱炭酸酵素の量は、リジンをペンタメチレンジアミンに変換する反応を触媒するのに十分な量であればよい。

[0029] 反応温度は、通常、28～55℃、好ましくは40℃前後である。反応pHは、通常、5～8、好ましくは、約6である。ペンタメチレンジアミンが生成するにつれ、反応溶液はアルカリ性へ変わるので、反応pHを維持するために無機あるいは有機の酸性物質を添加することが好ましい。好ましくは塩酸を使用することができる。反応には静置または攪拌のいずれの方法も採用し得る。リジン脱炭酸酵素は固定化されていてもよい。反応時間は、使用する酵素活性、基質濃度などの条件によって異なるが、通常、1～72時間である。また、反応は、リジンを供給しながら連続的に行ってもよい。

[0030] このように生成したペンタメチレンジアミンを反応終了後、反応液から採取する方法としては、イオン交換樹脂を用いる方法や沈殿剤を用いる方法、溶媒抽出する方法、単蒸留する方法、その他通常の採取分離方法が採用できる。

[0031] ペンタメチレンジアミンには、不純物として2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンとピペリジンが含まれる傾向がある。前者はアルカリ化合物であ

り、それ自身が重合することはないが、ポリアミド樹脂を分解する触媒となる問題がある。また、後者は、重合時の末端封鎖剤となり、重合速度を遅延するという問題がある。そのため、本発明で使用するペンタメチレンジアミンに含まれる2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンとピペリジンの総含有量は0.10重量%以下にすることが必要である。より好ましくは0.05重量%以下、最も好ましくは0である。これら不純物は、上記した精製方法を繰り返すことで低減することが可能である。好ましくは、精製操作を2回以上、さらに好ましくは精製操作を3回以上繰り返して行うことが好ましい。

[0032] 本発明のポリアミド樹脂の製造方法としては、実質的にペンタメチレンジアミンと炭素数7以上のジカルボン酸の塩、および水の混合物を、加熱して脱水反応を進行させる加熱重縮合法が用いられる。加熱重縮合とは、原料を水の共存下で加熱して、発生する水蒸気により重合系内を加圧状態としてプレポリマーを生成させた後、放圧して常圧に戻し、重合系内の温度を生成ポリマーの融点以上に上昇させ、さらに常圧あるいは減圧下に保持して重縮合させる方法である。

[0033] ポリアミド樹脂の加熱重縮合においては、ペンタメチレンジアミンと炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸の仕込み比を制御することにより、アミノ末端基とカルボキシル末端基の濃度を調整することが可能である。原料として使用するペンタメチレンジアミンのモル数を a 、炭素数7以上のジカルボン酸のモル数を b としたとき、その比 a/b が0.95～1.05となるように原料組成比を調整することが好ましく、0.98～1.02となるように原料組成比を調整することがより好ましい。 a/b が0.95未満の場合には、重合系内の全アミノ基量が、全カルボキシル基量よりも極めて少なくなり、十分に高分子量のポリマーが得られにくくなる。一方、 a/b が1.05より大きい場合には、重合系内の全カルボキシル基量が、全アミノ基量よりも極めて少なくなり、十分に高分子量のポリマーが得られにくくなる。

[0034] また、故意にポリアミド樹脂のアミノ末端基を封鎖することも可能である

。アミノ末端基封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はなく、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、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸、これらの任意の混合物などを挙げることができる。これらのなかでも、反応性、封止末端の安定性などの点から、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、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が好ましい。

[0035] ポリアミド樹脂の加熱重縮合においては、溶融重合において通常必要とされる、重合系内を加圧状態で保持して、プレポリマーを生成させる工程が必要であり、水共存下で行うことが必要である。水の仕込量は、原料と水をあわせた全仕込量に対して10～70重量%とすることが好ましい。水が10重量%未満の場合には、ナイロン塩の均一溶解に時間がかかり、過度の熱履歴がかかる傾向があり好ましくない。逆に、水が70重量%より多い場合には、水の除去に多大な熱エネルギーが費やされ、プレポリマーを生成させるのに、時間がかかるため、好ましくない。さらに、加圧状態で保持する圧力は、10～20 kg/cm²とすることが好ましい。10 kg/cm²未満に保持する場合には、ペンタメチレンジアミンが重合系外へ揮発し易いため好ましくない。また、20 kg/cm²より高く保持する場合には、プレポリマーの生成に長時間を要する傾向があり好ましくない。

[0036] 本発明では、重合系内の最高到達温度を、得られるポリアミド樹脂の融点以上300℃以下にすることが好ましく、より好ましくは融点～融点+50℃にすることがより好ましい。最高到達温度が融点未満の場合には、重合系内でポリマーが析出し、生産性が大幅に低下するので好ましくない。また、300℃より高い温度の場合には、ペンタメチレンジアミンの揮発が促進さ

れ、かつ得られるポリアミド樹脂が劣化する傾向がある。

[0037] ポリアミド樹脂は、加熱重縮合後、さらに固相重合あるいは溶融押出機で高重合度化することによって、分子量を上昇させることも可能である。固相重合は、 100°C ～融点の温度範囲で、真空中、あるいは不活性ガス中で加熱することにより進行する。

[0038] 本発明のポリアミド樹脂のポリアミド樹脂の重合度は、 0.01 g/ml とした98%硫酸溶液の 25°C における相対粘度が、 $1.8\sim 4.5$ であることが必要である。好ましくは、 $2.1\sim 3.5$ 、さらに好ましくは $2.5\sim 3.2$ である。相対粘度が 1.8 未満では、強度が低下する傾向があるため好ましくない。一方、相対粘度が 4.5 を超えると流動性が低下し、成形加工性が損なわれるので好ましくない。

[0039] 本発明では、滞留安定性に優れるポリアミド樹脂を得ようとするものである。本発明のポリアミド樹脂を溶融滞留させる前の硫酸相対粘度を X 、融点 $+30^{\circ}\text{C}$ で1時間溶融滞留させた後のポリアミド樹脂の硫酸相対粘度を Y としたとき、 Y/X が 1.00 以上 1.30 以下であることが好ましい。 Y/X が 1.00 未満の場合には、ポリアミド樹脂が分解しているため好ましくない。一方、 Y/X が 1.30 を超える場合には、成形加工性が不安定となり、さらには流動性が低下するため好ましくない。本発明では、ペンタメチレンジアミンに含まれる2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンとピペリジンの総含有量を 0.10 重量%以下とすることで、溶融滞留させた後のポリアミド樹脂の硫酸相対粘度が低下しない（分解しない）ポリアミド樹脂を得ることが出来る。

[0040] 本発明のポリアミド樹脂の溶融滞留時には、(A)ポリアミド樹脂において、主に末端アミノ基と末端カルボキシル基の重合反応と、末端のペンタメチレンジアミンの分子内環化反応が生じていると考えられる。後者の反応では、末端が非反応性のピペリジンとなるため、重合性官能基としての役割は消失する。従って、本発明のポリアミド樹脂組成物の滞留安定性が優れる理由として、後者の反応が、前者の重合反応進行による増粘を抑制するためと

考えている。一方、例えば、ナイロン610においては、末端のヘキサメチレンジアミンは分子内環化反応を生じないため、滞留時には、主に重合反応が進行し増粘し易い。

[0041] 本発明において、融点が200℃以上、好ましくは210℃以上の耐熱性に優れるポリアミド樹脂を得るためには、炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸として、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸を使用することが好ましい。ここで、融点とは、示差走査熱量計を用いて、融点以上に昇温して溶融状態としてから、20℃/分の降温速度で30℃まで降温し、続いて、20℃/分の昇温速度で融点以上まで昇温したときに観測される吸熱ピークの温度と定義する。

[0042] 本発明のポリアミド樹脂を製造する際、必要に応じて、重合促進剤を添加することができる。重合促進剤としては、例えばリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸およびこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などの無機系リン化合物が好ましく、特に亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウムが好適に用いられる。重合促進剤は原料100重量部に対して、0.001～1重量部の範囲で使用するのが好ましい。重合促進剤の使用量が0.001重量部に満たない場合には、その添加効果が殆ど認められず、また1重量部を越える場合には、得られるポリアミド樹脂の重合度が上がり過ぎるため、溶融成形が困難となる傾向がある。

[0043] 本発明では、ポリアミド樹脂に繊維状充填材を配合することができる。繊維状充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、黄銅繊維、アラミド繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、酸化亜鉛ウィスカー、硼酸アルミニウムウィスカー、などが挙げられ、特にガラス繊維、炭素繊維が好ましい。

[0044] ポリアミド樹脂中の繊維状充填材は、繊維長が長い方が引張強度や曲げ弾性率等の機械特性の向上効果が大きく好ましいが、成形加工時にポリアミド

樹脂が増粘する場合には、繊維状充填材に負荷がかかり破断しやすくなるため、本発明における滞留安定性に優れるポリアミド樹脂を利用することは非常に有効である。

[0045] これら繊維状充填材はイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。特に好ましいのは、有機シラン系化合物であり、その具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物、3-トリメ

トキシシリルプロピルコハク酸無水物などの酸無水物基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。特に、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物が好ましく用いられる。これらの、シランカップリング剤は常法に従って、予め繊維状充填材を表面処理し、ついでポリアミド樹脂と溶融混練する方法が好ましく用いられるが、予め繊維状充填材の表面処理を行わずに、繊維状充填材とポリアミド樹脂を溶融混練する際に、これらカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いてもよい。

[0046] これらカップリング剤の処理量は繊維状充填材 100 重量部に対して、0.05~10 重量部が好ましい。より好ましくは 0.1~5 重量部、最も好ましくは 0.5~3 重量部である。0.05 重量部未満の場合には、カップリング剤で処理することによる機械特性の改良効果が小さく、10 重量部を上回る場合には、繊維状充填材が凝集しやすく、分散不良が生じる傾向がある。

[0047] 本発明における繊維状充填材の配合量は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、0.1~200 重量部である。好ましくは、1.1~100 重量部、より好ましくは 5~80 重量部、さらに好ましくは 7.5~70 重量部、最も好ましくは 10~60 重量部である。0.1 重量部未満では、引張強度の改良効果が小さく、100 重量部を上回る場合には、ポリアミド樹脂中に均一に分散させることが困難となり、引張強度が低下する傾向がある。

[0048] 本発明では、ポリアミド樹脂と繊維状充填材の界面を強化するために、カップリング剤による繊維状充填材の処理に加え、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、またはポリ無水マレイン酸から選ばれる少なくとも 1 種を配合することが好ましい。これらの中で、無水マレイン酸、ポリ無水マレイン酸が延性、剛性のバランスに優れるため好ましく用いられる。ポリ無水マレイン酸としては、例え

ばJ. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C13(2), 235(1975)等に記載のものをを用いることができる。

[0049] これら酸無水物の添加量はポリアミド樹脂 100 重量部に対して 0.05 ~ 10 重量部が延性の向上効果、得られる組成物の流動性の点から好ましく、さらに 0.1 ~ 5 重量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは 0.1 ~ 3 重量部であり、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 重量部である。

[0050] なお、これら酸無水物は、実質的にポリアミド樹脂、繊維状充填材と熔融混練する際に無水物の構造を取ればよく、加水分解してカルボン酸あるいはその水溶液の様な形態で熔融混練に供し、熔融混練の際の加熱により脱水反応させ、実質的に無水酸の形でポリアミド樹脂と熔融混練してもかまわない。

[0051] 本発明では、さらに耐衝撃性改良材を配合することができる。耐衝撃性改良材としては、オレフィン系化合物および／または共役ジエン系化合物を重合して得られる（共）重合体が挙げられる。オレフィン系化合物としては、エチレンなどの α -オレフィン、酢酸ビニル、ビニルアルコールおよび芳香族ビニルなどのビニル系化合物、非共役ジエン、 α , β -不飽和カルボン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。上記（共）重合体としては、エチレン系共重合体、共役ジエン系重合体、共役ジエン-芳香族ビニル炭化水素系共重合体などが好ましく挙げられる。ここでいうエチレン系共重合体とは、エチレンと他の単量体との共重合体および多元共重合体をさし、エチレンと共重合する他の単量体としては炭素数 3 以上の α -オレフィン、非共役ジエン、酢酸ビニル、ビニルアルコール、 α , β -不飽和カルボン酸およびその誘導体などの中から選択することができる。

[0052] 炭素数 3 以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、オクタセン-1などが挙げられ、プロピレン、ブテン-1が好ましく使用できる。非共役系ジエンとしては5-メチリデン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプ

ロペニル-2-ノルボルネン、5-クロチル-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-2-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-2-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-メチル-5-ビニルノルボルネンなどのノルボルネン化合物、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン、1, 5-シクロオクタジエン1, 4-ヘキサジエン、イソプレン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、1, 1-トリデカジエンなどが挙げられ、好ましくは5-メチリデン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエンなどである。 α , β -不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ブテンジカルボン酸などが挙げられ、その誘導体としてはアルキルエステル、アリールエステル、グリシジルエステル、酸無水物、イミドを例として挙げるができる。また、共役ジエン系重合体とは1種以上の共役ジエン単量体に由来する共重合体すなわち単一の共役ジエン例えば1, 3-ブタジエンの単独重合体あるいは2種またはそれ以上の共役ジエン例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン(2-メチル-1, 3-ブタジエン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンの共重合体が挙げられる。これらの重合体の不飽和結合の一部または全部が水添により還元しているものも好ましく使用できる。

[0053] 共役ジエン-芳香族ビニル炭化水素系共重合体とは共役ジエンと芳香族ビニル炭化水素の比がさまざまなブロック共重合体またはランダム共重合体であり、これを構成する共役ジエンの例としては前記の単量体が挙げられ、特に1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。芳香族ビニル炭化水素の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、中でもスチレンが好ましく使用できる。また、共役ジエン-芳香族ビニル炭化水素系共重合体の芳香環以外の二重結合以外の不飽和結合の一部または全部が水添により還元されているものも好ましく使用できる。

- [0054] これら耐衝撃性改良剤はガラス転移温度（ここでは周波数 1 Hz の動的粘弾性測定から得られる損失粘弾性（ E'' ）のピーク温度として定義する）が -20°C 以下のものを使用することが、より高い衝撃強度を得るために好ましい。
- [0055] また、これらの耐衝撃性改良材は 2 種以上併用することも可能である。
- [0056] さらに、樹脂組成物中の上記耐衝撃性改良剤の分散粒子径を微細にするために、その一部または全部に、さらに種々の不飽和カルボン酸をおよび／またはその誘導体やビニル単量体をグラフト反応によりグラフト変性して得られる、あるいは共重合して得られる（共）重合体も好ましく使用できる。この場合、耐衝撃改良剤全体に対して、グラフト反応あるいは共重合されている不飽和カルボン酸および／またはその誘導体やビニル単量体の量は 0.01 ~ 20 重量%が好ましい。グラフト反応あるいは共重合に用いる不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ブテンジカルボン酸などが挙げられる。また、それらの誘導体としては、アルキルエステル、グリシジルエステル、ジ-またはトリ-アルコキシシリル基を有するエステル、酸無水物またはイミドなどが挙げられ、これらの中で、グリシジルエステル、ジ-またはトリ-アルコキシシリル基を有する不飽和カルボン酸エステル、酸無水物、イミドが好ましい。
- [0057] 不飽和カルボン酸またはその誘導体の好ましい例としては、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸ジグリシジルエステル、シトラコン酸ジグリシジルエステル、ブテンジカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテンジカルボン酸モノグリシジルエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸イミド、イタコン酸イミド、シトラコン酸イミドなどであり、特にメタクリル酸グリシジル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸イミドが好ましく使用できる。また、ビニル単量体の例としてはスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、ビニルトリメトキシ

シランなどのビニルシラン化合物を例示することができ、これらの不飽和カルボン酸またはその誘導体あるいはビニル単量体は2種以上を併用してもよい。なお、これら不飽和カルボン酸またはその誘導体あるいはビニル単量体をグラフトさせる方法については公知の手法を用いることができる。

[0058] 本発明における耐衝撃性改良剤のポリアミド樹脂100重量部に対する配合量は1～100重量部の範囲であり、靱性と剛性をバランスよく付与するには5～70重量部が好ましい。

[0059] 本発明では、さらに難燃剤を配合することができる。難燃剤としては、リン系難燃剤、窒素系難燃剤および金属水酸化物系難燃剤などのハロゲン原子を含まない非ハロゲン系難燃剤、臭素系難燃剤に代表されるハロゲン系難燃剤を挙げることができ、これらの難燃剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0060] 難燃剤の配合量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して、1～50重量部とすることが好ましい。配合量が1重量部に満たない場合は難燃性に劣る傾向にある。また、50重量部を超える場合には、靱性が著しく低下する傾向がある。

[0061] リン系難燃剤としては、赤燐、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミンなどのポリリン酸系化合物、(ジ)ホスフィン酸金属塩、ホスファゼン化合物、芳香族リン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル、ハロゲン化リン酸エステルなどが挙げられる。

[0062] (ジ)ホスフィン酸塩は、例えば、ホスフィン酸と金属炭酸塩、金属水酸化物又は金属酸化物を使用して水性媒体中で製造される。(ジ)ホスフィン酸塩は、本来モノマー性化合物であるが、反応条件に依存し、環境によっては重合度が1～3のポリマー性ホスフィン酸塩となる場合もある。ホスフィン酸としては、ジメチルホスフィン酸、エチルメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチルー n -プロピルホスフィン酸、メタンジ(メチルホスフィン酸)、ベンゼン-1,4-(ジメチルホスフィン酸)、メチルフェニルホスフィン酸及びジフェニルホスフィン酸等が挙げられる。また、上記

のホスフィン酸と反応させる金属成分（M）としては、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン及び／又は亜鉛イオンを含む金属炭酸塩、金属水酸化物又は金属酸化物が挙げられる。ホスフィン酸塩としては、ジメチルホスフィン酸カルシウム、ジメチルホスフィン酸マグネシウム、ジメチルホスフィン酸アルミニウム、ジメチルホスフィン酸亜鉛、エチルメチルホスフィン酸カルシウム、エチルメチルホスフィン酸マグネシウム、エチルメチルホスフィン酸アルミニウム、エチルメチルホスフィン酸亜鉛、ジエチルホスフィン酸カルシウム、ジエチルホスフィン酸マグネシウム、ジエチルホスフィン酸アルミニウム、ジエチルホスフィン酸亜鉛、メチルー n －プロピルホスフィン酸カルシウム、メチルー n －プロピルホスフィン酸マグネシウム、メチルー n －プロピルホスフィン酸アルミニウム、メチルー n －プロピルホスフィン酸亜鉛、メチルフェニルホスフィン酸カルシウム、メチルフェニルホスフィン酸マグネシウム、メチルフェニルホスフィン酸アルミニウム、メチルフェニルホスフィン酸亜鉛、ジフェニルホスフィン酸カルシウム、ジフェニルホスフィン酸マグネシウム、ジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ジフェニルホスフィン酸亜鉛等が挙げられる。ジホスフィン酸塩としては、メタンジ（メチルホスフィン酸）カルシウム、メタンジ（メチルホスフィン酸）マグネシウム、メタンジ（メチルホスフィン酸）アルミニウム、メタンジ（メチルホスフィン酸）亜鉛、ベンゼン－1，4－ジ（メチルホスフィン酸）カルシウム、ベンゼン－1，4－ジ（メチルホスフィン酸）マグネシウム、ベンゼン－1，4－ジ（メチルホスフィン酸）アルミニウム、ベンゼン－1，4－ジ（メチルホスフィン酸）亜鉛等が挙げられる。これらの（ジ）ホスフィン酸塩の中でも、特に、難燃性、電気的特性の観点からエチルメチルホスフィン酸アルミニウム、ジエチルホスフィン酸アルミニウム、ジエチルホスフィン酸亜鉛が好ましい。

[0063] ホスファゼン化合物は分子中に－P＝N－結合を有する有機化合物、好ましくは、環状フェノキシホスファゼン、鎖状フェノキシホスファゼン、ならびに、架橋フェノキシホスファゼン化合物から選択される少なくとも1種の

化合物である。環状フェノキシホスファゼン化合物としては、例えば、塩化アンモニウムと五塩化リンとを120～130℃の温度で反応させて得られる環状および直鎖状のクロロホスファゼン混合物から、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン、オクタクロロシクロテトラホスファゼン、デカクロロシクロペンタホスファゼン等の環状のクロロホスファゼンを取り出した後にフェノキシ基で置換して得られる、フェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン等の化合物が挙げられる。鎖状フェノキシホスファゼン化合物としては、例えば、上記の方法で得られるヘキサクロロシクロトリホスファゼンを220～250℃の温度で開環重合し、得られた重合度3～10000の直鎖状ジクロロホスファゼンをフェノキシ基で置換することにより得られる化合物が挙げられる。架橋フェノキシホスファゼン化合物としては、例えば、4, 4'-スルホニルジフェニレン（ビスフェノールS残基）の架橋構造を有する化合物、2, 2-（4, 4'-ジフェニレン）イソプロピリデン基の架橋構造を有する化合物、4, 4'-オキシジフェニレン基の架橋構造を有する化合物、4, 4'-チオジフェニレン基の架橋構造を有する化合物等の、4, 4'-ジフェニレン基の架橋構造を有する化合物等が挙げられる。架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニレン基の含有量は、環状ホスファゼン化合物および／または鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基およびフェニレン基数を基準として、通常50～99.9%、好ましくは70～90%である。また、該架橋フェノキシホスファゼン化合物は、その分子内にフリーの水酸基を有しない化合物であることが特に好ましい。

[0064] 芳香族リン酸エステルはオキシ塩化リン及びフェノール類又はフェノール類とアルコール類の混合物との反応により生成する化合物である。芳香族リン酸エステルとしては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、またはt-ブチルフェニルジフ

フェニルホスフェート、ビスー（*t*-ブチルフェニル）フェニルホスフェート、トリスー（*t*-ブチルフェニル）ホスフェートなどのブチル化フェニルホスフェート、イソプロピルフェニルジフェニルホスフェート、ビスー（イソプロピルフェニル）ジフェニルホスフェート、トリスー（イソプロピルフェニル）ホスフェートなどのプロピル化フェニルホスフェートなどが挙げられる。

[0065] 芳香族縮合リン酸エステルはオキシ塩化リンと二価のフェノール系化合物、及びフェノール（またはアルキルフェノール）との反応生成物である。芳香族縮合リン酸エステルとしては、レゾルシノールビスジフェニルホスフェート、レゾルシノールビスジキシレニルホスフェート、ビスフェノール A ビスジフェニルホスフェートなどが挙げられる。

[0066] ハロゲン化リン酸エステルは触媒の存在下で、アルキレンオキサイドとオキシ塩化リンを反応させる事によって製造される。ハロゲン化リン酸エステルとしては、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（ β -クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、テトラキス（2クロロエチル）ジクロロイソペンチルジホスフェート、ポリオキシアルキレンビス（ジクロロアルキル）ホスフェートなどが挙げられる。

[0067] リン系難燃剤の配合量は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、1～50 重量部であることが好ましい。より好ましくは 2～40 重量部、さらに好ましくは 3～35 重量部である。

[0068] 窒素系難燃剤としては、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩を形成する化合物が挙げられる。トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩とは、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との付加物であり、通常は 1 対 1（モル比）、場合により 2 対 1（モル比）の組成を有する付加物である。トリアジン系化合物のうち、シアヌール酸またはイソシアヌール酸と塩を形成しないものは除外される。シアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩のうち、特に好ましいトリアジン系化合物の例としてはメラミン、モノ（ヒドロキシメチル）

メラミン、ジ（ヒドロキシメチル）メラミン、トリ（ヒドロキシメチル）メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2-アミド-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジンの塩が挙げられ、とりわけメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンの塩が好ましい。トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩の具体例としては、メラミンシアヌレート、モノ（ β -シアノエチル）イソシアヌレート、ビス（ β -シアノエチル）イソシアヌレート、トリス（ β -シアノエチル）イソシアヌレートなどが挙げられ、とりわけメラミンシアヌレートが好ましい。

[0069] 窒素系難燃剤の配合量は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、1～50 重量部であることが好ましい。より好ましくは 3～30 重量部、さらに好ましくは 5～20 重量部である。

[0070] 金属水酸化物系難燃剤としては、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどが挙げられ、水酸化マグネシウムがより好ましい。これらは通常市販されているものであり、粒子径、比表面積、形状など特に限定されるものではないが、好ましくは粒子径が 0.1～20 μm 、比表面積が 3～75 m^2/g 、形状は球状、針状または小板状のものがよい。金属水酸化物系難燃剤の表面処理については施されていなくてもよい。表面処理法の例としては、シランカップリング剤、アニオン界面活性剤、多価官能性有機酸、エポキシ樹脂など熱硬化性樹脂による被覆形成などの処理法が挙げられる。

[0071] 金属水酸化物系難燃剤の配合量は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、1～50 重量部が好ましい。好ましくは 10～50 重量部、より好ましくは 20～50 重量部である。

[0072] 本発明で使用される臭素系難燃剤としては、化学構造中に臭素を含有する化合物であれば特に制限はなく、通常公知の難燃剤を使用することができる。例えばヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル、ヘキサブロモシクロデカン、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、ビス（ペンタブロモフェノキシ）エタン、エチレンービス（

テトラブロモフタルイミド)、テトラブロモビスフェノールAなどのモノマー系有機臭素化合物、臭素化ポリカーボネート(例えば臭素化ビスフェノールAを原料として製造されたポリカーボネートオリゴマーあるいはそのビスフェノールAとの共重合体)、臭素化エポキシ化合物(例えば臭素化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジエポキシ化合物や臭素化フェノール類とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるモノエポキシ化合物)、ポリ(臭素化ベンジルアクリレート)、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノールA、塩化シアヌールおよび臭素化フェノールの縮合物、臭素化(ポリスチレン)、ポリ(臭素化スチレン)、架橋臭素化ポリスチレンなどの臭素化ポリスチレン、架橋または非架橋臭素化ポリ(メチルスチレン)などのハロゲン化されたポリマー系臭素化合物が挙げられ、なかでもエチレンビス(テトラブロモフタルイミド)、臭素化エポキシポリマー、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートが好ましく、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートが最も好ましく使用できる。

[0073] 臭素系難燃剤の配合量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して、1~50重量部が好ましい。より好ましくは10~50重量部、さらに好ましくは20~50重量部である。

[0074] また、上記の臭素化難燃剤と併用することによって、相乗的に難燃性を向上させるために使用される難燃助剤を配合することも好ましく、例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、十二酸化アンチモン、結晶性アンチモン酸、アンチモン酸ナトリウム、アンチモン酸リチウム、アンチモン酸バリウム、リン酸アンチモン、硼酸亜鉛、錫酸亜鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム亜鉛、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、赤燐、膨潤性黒鉛、カーボンブラック等を例示できる。これらのうち三酸化アンチモン、五酸化アンチモンがより好ましい。難燃助剤の配合量は、難燃性改良効果の点から、ポリアミド樹脂100

重量部に対して、0.2～30重量部であることが好ましい。より好ましくは1～20重量部である。

[0075] 本発明のポリアミド樹脂に繊維状充填材を配合した組成物の調製方法としては特に制限はないが、具体例として、原料のポリアミド樹脂、繊維状充填材を単軸あるいは2軸の押出機など公知の熔融混練機に供給して熔融混練する方法などを挙げることができる。スクリーンの形状は同方向、異方向、深溝、浅溝、1条、2条、3条等特に制限はないが、熔融混練によって繊維状充填材が破断しにくく、剪断による発熱が発生しにくいスクリーンパターンであることが好ましい。

[0076] また、耐衝撃性改良材や難燃剤を配合した組成物の調製方法として、熔融混練機を用いた場合、混練機のL/D（スクリーン長／スクリーン径）、ベントの有無、混練温度、滞留時間、それぞれの成分の添加位置、添加量をコントロールすることが有効である。一般に熔融混練機のL/Dを長く、滞留時間を長くすることは、これら耐衝撃性改良剤や難燃剤の均一分散を促進するため好ましい。ただし、過剰に滞留させた場合には原料が分解することがあるので、注意が必要である。

[0077] 本発明のポリアミド樹脂には本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体、ハロゲン化銅、ヨウ素化合物等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤及び滑剤（脂肪族アルコール、脂肪族アミド、脂肪族ビスアミド、ビス尿素及びポリエチレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン、アニリンブラック等）、可塑剤（p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、他の重合体（主要成分以外

のポリアミド樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ABS樹脂、SAN樹脂、ポリスチレン等）を任意の時点で配合することができる。

[0078] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)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、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ジ-tert-ブチルフェニル)ブタン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、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]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフオスフォネートジエチルエステル、

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどが挙げられる。特にエステル型高分子ヒンダードフェノールタイプが好ましく、具体的には、テトラキス[メチレン-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]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[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]、3, 9-ビス[2-(3-(3-*t*-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]ウンデカンなどが好ましく用いられる。

[0079] ホスファイト系化合物の具体例としては、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*o*-ミルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビスフェニレンホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリフェニルホスファイト、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネートジエチルエステルなどが挙げられる。

[0080] これら酸化防止剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせると相乗的な効果が得られることがあるので、併用して使用してもよい。酸化防止剤の配合量には特に制限はないが、ポリアミド樹脂100重量部に対して、0.01~20重量部配合することが好ましい。

[0081] また、耐熱安定剤の具体例としては、フッ化銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅のハロゲン化銅、酸化銅、硫酸銅、硝酸銅などの無機酸銅化合物、酢酸銅、ラウリン酸銅、ステアリン酸銅、ナフテン酸銅、カプリン酸銅等の有機酸銅化合物が挙げられるが、その中でもヨウ化銅、酢酸銅が好ましく、より好

ましくはヨウ化銅である。これらの配合量はポリアミド樹脂100重量部に対して、0.01~0.3重量部、特に好ましくは0.01~0.1重量部である。さらに、銅化合物とハロゲン化アルカリと併用して用いることでより高い耐熱性を付与することができる。ハロゲン化アルカリとしては、例えばヨウ化カリウム、ヨウ化マグネシウム等を挙げることができ、好ましくはヨウ化カリウムである。好ましい配合量としては、上記銅化合物中の銅1原子に対し、該ハロゲン化アルカリ中のハロゲン原子が0.3~4原子の割合である。

[0082] さらに、本発明で配合することができる主要成分以外の他のポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン56、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン410、ナイロン412、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジパミド)(以下MXD6と略す)、ポリ(ペンタメチレンテレフタルアミド)(以下5Tと略す)、ポリ(ペンタメチレンイソフタルアミド)(以下5Iと略す)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)(以下6Tと略す)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)(以下6Iと略す)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド)(以下9Tと略す)、ポリテトラメチレンテレフタルアミド(以下4Tと略す)、ポリ(テトラメチレンイソフタルアミド)(以下4Iと略す)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド)(以下10Tと略す)、ポリ(デカメチレンイソフタルアミド)(以下10Iと略す)などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体(6/66、56/5T、5T/5I、5T/11、5T/12、5T/10T、66/6T、6T/6I、6T/11、6T/12、6T/10T)などを挙げることができる。他のポリアミド樹脂の配合量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して、1~40重量部とすることが好ましい。

[0083] 本発明のポリアミド樹脂、およびポリアミド樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、溶融紡糸、フィルム成形などの任意の成形方法により、所望の形状に成形でき、自動車部品、機械部品などの樹脂成形

品などに使用することができる。具体的な用途としては、自動車エンジン冷却水系部品、特にラジエータータンクのトップおよびベースなどのラジエータータンク部品、冷却液リザーブタンク、ウォーターパイプ、ウォーターポンプハウジング、ウォーターポンプインペラ、バルブなどのウォーターポンプ部品など自動車エンジンルーム内で冷却水との接触下で使用される部品、スイッチ類、超小型スライドスイッチ、DIPスイッチ、スイッチのハウジング、ランプソケット、結束バンド、コネクタ、コネクタのハウジング、コネクタのシェル、ICソケット類、コイルボビン、ボビンカバー、リレー、リレーボックス、コンデンサーケース、モーターの内部部品、小型モーターケース、ギヤ・カム、ダンシングプーリー、スペーサー、インシュレーター、ファスナー、バックル、ワイヤークリップ、自転車ホイール、キャスター、ヘルメット、端子台、電動工具のハウジング、スターターの絶縁部分、スポイラー、キャニスター、ラジエータータンク、チャンバータンク、リザーバータンク、ヒューズボックス、エアークリーナーケース、エアコンファン、ターミナルのハウジング、ホイールカバー、吸排気パイプ、ベアリングリテーナー、シリンダーヘッドカバー、インテークマニホールド、ウォーターパイプインペラ、クラッチレリーズ、スピーカー振動板、耐熱容器、電子レンジ部品、炊飯器部品、プリンタリボンガイドなどに代表される電気・電子関連部品、自動車・車両関連部品、家電・事務電気製品部品、コンピューター関連部品、ファクシミリ・複写機関連部品、機械関連部品、その他各種用途に有用である。特に、長尺成形品を射出成形する場合には、樹脂の流動長が長いために、ゲート近傍の金型表面の固化層が成長すると樹脂流路が狭められ、さらにマトリックス樹脂が増粘しやすい場合には、成形品がショートし易い、また繊維状充填材を配合した場合には、繊維状充填材に負荷が生じ、破断し易いため、本発明の滞留安定性に優れるポリアミド樹脂やポリアミド樹脂組成物は大型の長尺成形品に好適に用いることができる。長尺成形品とは長さ／幅が5以上である成形品を示し、この中で長さが300mm以上の成形片を大型の長尺成形品と定義する。

実施例

[0084] [原料ペンタメチレンジアミンに含まれる不純物の分析]

下記に示す条件でGC-MS法により行った。

GC/MS: HP 6980/HP 5973A

Column: NUKOL 30m×0.24mm I.D. 0.2μm Film

Oven: 120°C (一定)

InJ: 200°C (Split 10:1)

Flow: He 2.4ml/min (const. Flow)

MS: 230°C (SCAN m/z=30~400)。

[0085] [繊維状充填材を配合したポリアミド樹脂組成物からのポリアミド樹脂の抽出]

ポリアミド樹脂組成物10gをヘキサフルオロイソプロパノール100mlに溶解し、これをろ過して繊維状充填材を除去した。ろ液をエバポレートした後、80°Cで12時間真空乾燥することにより、ポリアミド樹脂抽出物を得た。

[0086] [相対粘度 (η_r)]

98%硫酸中、0.01g/ml濃度、25°Cでオストワルド式粘度計を用いて測定を行った。

[0087] [アミノ末端基]

ポリアミド樹脂0.5gを精秤し、フェノール/エタノール混合溶液（比率：83.5/16.5重量%）25mlを加えて室温で溶解後、チモールブルーを指示薬として、0.02規定の塩酸で滴定して求めた。

[0088] [カルボキシル末端基]

ポリアミド樹脂0.5gを精秤し、ベンジルアルコール20mlを加えて、195°Cで溶解後、フェノールフタレインを指示薬として、0.02規定の水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定して求めた。

[0089] [融点]

S I I ナノテクノロジー社製 ロボットDSC RDC220を用い、試料を約5mg精秤し、窒素雰囲気下、次の条件で測定した。280℃に昇温して熔融状態とした後、20℃/分の降温速度で30℃まで降温して30℃で3分間保持した後、20℃/分の昇温速度で280℃まで昇温したときに観測される吸熱ピークの温度（融点）を求めた。

[0090] [曲げ弾性率]

射出成形（住友重機社製SG75H-MIV、シリンダー温度を融点+25℃、金型温度を80℃、射出圧力を下限圧+5kg/cm²に設定）により調製した1/2インチ×5インチ×1/4インチの棒状試験片を用い、ASTM-D790に従って曲げ試験を行った。

[0091] [引張強度]

射出成形（住友重機社製SG75H-MIV、シリンダー温度を融点+25℃、金型温度を80℃、射出圧力を下限圧+5kg/cm²に設定）により調製したASTM1号ダンベルを用い、ASTM-D638に従って引張試験を行った。

[0092] [衝撃特性]

射出成形（住友重機社製SG75H-MIV、シリンダー温度を融点+25℃、金型温度を80℃、射出圧力を下限圧+5kg/cm²に設定）により調製した23℃における1/8インチ厚ノッチ付き成形品を用い、ASTM D256に従ってIzod衝撃強度を測定した。

[0093] [吸水率]

ASTM1号ダンベルを水中に浸漬し、50℃の熱風オーブン中で200時間処理し、処理前後の重量変化から吸水率を求めた。

[0094] [耐LLC性]

射出成形（住友重機社製SG75H-MIV、シリンダー温度を融点+25℃、金型温度を80℃、射出圧力を下限圧+5kg/cm²に設定）により調製したASTM1号ダンベルをLLC（トヨタ純正ロングライフクーラント、トヨタ自動車（株）製）の50重量%水溶液に浸し、オートクレーブ中1

30℃で500時間処理した後の引張強度保持率を測定した。

[0095] [滞留安定性]

窒素雰囲気下、融点+30℃の温度で1時間保持したポリアミド樹脂の硫酸相対粘度（Y）、溶融滞留前のポリアミド樹脂の硫酸相対粘度（X）から、 Y/X を求めた。なお、ポリアミド樹脂組成物においては、滞留前後の組成物からポリアミド樹脂をそれぞれ抽出し、 Y/X を求めた。

[0096] [長尺成形品の成形安定性評価]

射出成形機（日本製鋼所社製J220EII-2M、シリンダー温度を融点+60℃、金型温度を80℃に設定）を用い、長さ500mm×幅50mm×厚さ3mmの長尺成形片を、射出下限圧で1時間成形を続け、その間に成形品にショート不良が見られた場合を×、見られない場合を○で示した。

[0097] [難燃性]

UL94（米国Under Writer Laboratories Incで定められた規格）の方法に従い、厚み1/32インチにて測定した。

[0098] 参考例1（リジン脱炭酸酵素の調整）

E. coli JM109株の培養は以下のように行った。まず、この菌株をLB培地5mlに1白金耳植菌し、30℃で24時間振とうして前培養を行った。次に、LB培地50mlを500mlの三角フラスコに入れ、予め115℃、10分間蒸気滅菌した。この培地に前培養した上記菌株を植え継ぎ、振幅30cmで、180rpmの条件下で、1N塩酸水溶液でpHを6.0に調整しながら、24時間培養した。こうして得られた菌体を集め、超音波破碎および遠心分離により無細胞抽出液を調製した。これらのリジン脱炭酸酵素活性の測定を定法に従って行った（左右田健次，味園春雄，生化学実験講座，vol. 11上，P. 179-191（1976））。リジンを基質とした場合、本来の主経路と考えられるリジンモノオキシゲナーゼ、リジンオキシダーゼおよびリジンムターゼによる転換が起こり得るので、この反応系を遮断する目的で75℃で5分間、*E. coli* JM109株の無細胞抽出液を加熱した。さらにこの無細胞抽出液を40%飽和および55

%飽和硫酸アンモニウムにより分画した。こうして得られた粗精製リジン脱炭酸酵素溶液を用いて、リジンからペンタメチレンジアミンの生成を行った。

[0099] 参考例 2 (ペンタメチレンジアミンの製造)

50 mM リジン塩酸塩 (和光純薬工業製)、0.1 mM ピリドキサルリン酸 (和光純薬工業)、40 mg/L 粗精製リジン脱炭酸酵素 (参考例 1 で調製) となるように調製した水溶液 1000 ml を、0.1 N 塩酸水溶液で pH を 5.5 ~ 6.5 に維持しながら、45°C で 48 時間反応させ、ペンタメチレンジアミン塩酸塩を得た。この水溶液に水酸化ナトリウムを添加することによってペンタメチレンジアミン塩酸塩をペンタメチレンジアミンに変換し、クロロホルムで抽出して、減圧蒸留 (10 mmHg、60°C) することにより、ペンタメチレンジアミンを得た。このペンタメチレンジアミンに含まれる 2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンは 0.18 重量%、ピペリジンは 0.011 重量%であった。

[0100] 参考例 3 (ペンタメチレンジアミンの製造)

参考例 2 で得られたペンタメチレンジアミンを、さらに 2 回繰り返し減圧蒸留することにより、ペンタメチレンジアミンを得た。このペンタメチレンジアミンに含まれる 2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンは 0.05 重量%であり、ピペリジンは検出されなかった。

[0101] 参考例 4 (ペンタメチレンジアミンの製造)

参考例 3 で得られたペンタメチレンジアミンを、さらに 2 回繰り返し減圧蒸留することにより、ペンタメチレンジアミンを得た。このペンタメチレンジアミンには、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン、ピペリジンは検出されなかった。

[0102] 参考例 5 (ナイロン 510 の製造)

参考例 2 で製造したペンタメチレンジアミンとセバシン酸 (東京化成) の等モル塩の 50 重量%水溶液 1500 g (2.46 mol) およびペンタメチレンジアミン 1.51 g (0.0148 mol) を 3 L 圧力容器に仕込ん

で密閉し、窒素置換した。加熱を開始して、缶内圧力が 17.5 kg/cm^2 に到達した後、水分を系外へ放出させながら缶内圧力を 17.5 kg/cm^2 で 1.5 時間保持した。その後 1 時間かけて缶内圧力を常圧に戻し、更に -160 mmHg の減圧下 260°C で 1 時間反応させ重合を完了した。その後、重合缶からポリマーをガット状に吐出してペレタイズし、これを 80°C で 24 時間真空乾燥して、 $\eta_r = 2.03$ 、アミノ末端基 $= 9.81 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、カルボキシ末端基 $= 8.06 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、 $T_m = 197^\circ\text{C}$ のナイロン 510 を得た。

[0103] 参考例 6 (ナイロン 510 の製造)

参考例 3 で製造したペンタメチレンジアミンを用いる以外は、参考例 5 と全く同様の方法で、 $\eta_r = 2.72$ 、アミノ末端基 $= 5.95 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、カルボキシ末端基 $= 6.17 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、 $T_m = 218^\circ\text{C}$ のナイロン 510 を得た。

[0104] 参考例 7 (ナイロン 510 の製造)

参考例 4 で製造したペンタメチレンジアミンを用いる以外は、参考例 5 と全く同様の方法で、 $\eta_r = 2.76$ 、アミノ末端基 $= 6.01 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、カルボキシ末端基 $= 5.84 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、 $T_m = 218^\circ\text{C}$ のナイロン 510 を得た。

[0105] 参考例 8 (ナイロン 59 の製造)

参考例 4 で製造したペンタメチレンジアミンとアゼライン酸 (エメリー・オレオケミカルズ社 *Emerox 1144*) の等モル塩の 50 重量%水溶液 1500 g (2.58 mol) およびペンタメチレンジアミン 1.58 g (0.0155 mol) を 3 L 圧力容器に仕込んで密閉し、窒素置換した。加熱を開始して、缶内圧力が 17.5 kg/cm^2 に到達した後、水分を系外へ放出させながら缶内圧力を 17.5 kg/cm^2 で 1.5 時間保持した。その後 1 時間かけて缶内圧力を常圧に戻し、更に -160 mmHg の減圧下 260°C で 1 時間反応させ重合を完了した。その後、重合缶からポリマーをガット状に吐出してペレタイズし、これを 80°C で 24 時間真空乾燥して、 η_r

=2.64、アミノ末端基=6.10×10⁻⁵mol/g、カルボキシ末端基=6.34×10⁻⁵mol/g、T_m=214°Cのナイロン59を得た。

[0106] 参考例9（ナイロン512の製造）

参考例4で製造したペンタメチレンジアミンとドデカン二酸（宇部興産）の等モル塩の50重量%水溶液1500g（2.26mol）およびペンタメチレンジアミン1.38g（0.0135mol）を3L圧力容器に仕込んで密閉し、窒素置換した。加熱を開始して、缶内圧力が17.5kg/cm²に到達した後、水分を系外へ放出させながら缶内圧力を17.5kg/cm²で1.5時間保持した。その後1時間かけて缶内圧力を常圧に戻し、更に-160mmHgの減圧下260°Cで1時間反応させ重合を完了した。その後、重合缶からポリマーをガット状に吐出してペレタイズし、これを80°Cで24時間真空乾燥して、 η_r =2.49、アミノ末端基=5.77×10⁻⁵mol/g、カルボキシ末端基=7.01×10⁻⁵mol/g、T_m=211°Cのナイロン512を得た。

[0107] 参考例10（ナイロン610の製造）

ヘキサメチレンジアミン（東京化成）とセバシン酸の等モル塩の50重量%水溶液1500g（2.36mol）およびヘキサメチレンジアミン1.64g（0.0141mol）を3L圧力容器に仕込んで密閉し、窒素置換した。加熱を開始して、缶内圧力が17.5kg/cm²に到達した後、水分を系外へ放出させながら缶内圧力を17.5kg/cm²で1.5時間保持した。その後1時間かけて缶内圧力を常圧に戻し、更に-160mmHgの減圧下265°Cで1時間反応させ重合を完了した。その後、重合缶からポリマーをガット状に吐出してペレタイズし、これを80°Cで24時間真空乾燥して、 η_r =2.69、アミノ末端基=5.77×10⁻⁵mol/g、カルボキシ末端基=5.65×10⁻⁵mol/g、T_m=225°Cのナイロン610を得た。

[0108] 参考例11（ナイロン510/56共重合体の製造）

参考例4で製造したペンタメチレンジアミンとセバシン酸の等モル塩の5

0重量%水溶液1200g (1.97mol)、参考例4で製造したペンタメチレンジアミンとアジピン酸(東京化成)の等モル塩の50重量%水溶液300g (0.604mol)、および参考例4で製造したペンタメチレンジアミン1.57g (0.0154mol)を3L圧力容器に仕込んで密閉し、窒素置換した。加熱を開始して、缶内圧力が17.5kg/cm²に到達した後、水分を系外へ放出させながら缶内圧力を17.5kg/cm²で1.5時間保持した。その後1時間かけて缶内圧力を常圧に戻し、更に-160mmHgの減圧下255℃で1時間反応させ重合を完了した。その後、重合缶からポリマーをガット状に吐出してペレタイズし、これを80℃で24時間真空乾燥して、 $\eta_r = 2.72$ 、アミノ末端基 $= 5.75 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、カルボキシ末端基 $= 6.05 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、 $T_m = 201^\circ\text{C}$ のナイロン510/56共重合体を得た。

[0109] 参考例12 (ナイロン56の製造)

参考例4で製造したペンタメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩の50重量%水溶液1500g (3.02mol)および参考例4で製造したペンタメチレンジアミン3.09g (0.0302mol)を3L圧力容器に仕込んで密閉し、窒素置換した。加熱を開始して、缶内圧力が17.5kg/cm²に到達した後、水分を系外へ放出させながら缶内圧力を17.5kg/cm²で1.5時間保持した。その後1時間かけて缶内圧力を常圧に戻し、更に-160mmHgの減圧下285℃で1時間反応させ重合を完了した。その後、重合缶からポリマーをガット状に吐出してペレタイズし、これを80℃で24時間真空乾燥して、 $\eta_r = 2.78$ 、アミノ末端基 $= 5.93 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、カルボキシ末端基 $= 5.78 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、 $T_m = 254^\circ\text{C}$ のナイロン56を得た。

[0110] 参考例13 (ナイロン6の製造)

ϵ -カプロラクタム(東京化成)700g、イオン交換水700gを圧力容器に仕込んで密閉し、窒素置換した。加熱を開始して、缶内圧力が15.0kg/cm²に到達した後、水分を系外へ放出させながら缶内圧力を15.

0 kg/cm²で1.5時間保持した。その後1時間かけて缶内圧力を常圧に戻し、0.5 L/minで窒素ガスを流しながら、260℃で1時間反応させ重合を完了した。その後、重合缶からポリマーをガット状に吐出してペレタイズし、熱水中で、未反応カプロラクタムとオリゴマーを除去した後、80℃で24時間真空乾燥して、 $\eta_r = 2.73$ 、アミノ末端基 $= 5.99 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、カルボキシ末端基 $= 6.05 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、 $T_m = 222^\circ\text{C}$ のナイロン6を得た。

[0111] 実施例1～5、比較例1

参考例5～9、11で製造したポリアミド樹脂について、種々の試験片を射出成形し、機械物性を評価した。表1に結果を示した。

[0112] 実施例6～11、比較例2～5

二軸押出機（日本製鋼所製TEX30型）を用い、メインフィーダー（上流側供給口）からポリアミド樹脂を、サイドフィーダー（下流側供給口）から繊維状充填材を、それぞれ表1、表2に示す組成となるように供給して熔融混練した。熔融混練温度は250℃（実施例10、比較例4は280℃）、スクリー回転数は250 rpmとした。ただし、比較例5では、ポリアミド樹脂とタルクをあらかじめプリブレンドして、メインフィーダーから供給した。押出されたガットはペレタイズした後、80℃で24時間真空乾燥した。ついで、種々の試験片を射出成形し、機械物性を評価した。表2、3に結果を示した。

[0113] 充填材は以下に示すものを用いた。

ガラス繊維：日本電気硝子社製T289

炭素繊維：東レ製PAN系炭素繊維TS-12

タルク：富士タルク工業製LMS300

[0114]

[表1]

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
ポリアミド樹脂	参考例5						100
	参考例6	100					
	参考例7		100				
	参考例8			100			
	参考例9				100		
	参考例11					100	
η_r		2.72	2.76	2.64	2.49	2.72	2.03
ポリアミド樹脂の融点		218	218	214	211	201	197
アミノ末端基		$\times 10^{-5} \text{mol/g}$	6.01	6.10	5.77	5.75	9.81
カルボキシル末端基		$\times 10^{-5} \text{mol/g}$	5.84	6.34	7.01	6.05	8.06
曲げ弾性率		GPa	1.99	1.88	1.85	1.81	1.98
引張強度		MPa	61.0	63.7	56.8	57.7	58.0
吸水率		wt%	3.95	4.51	2.81	4.59	4.06
滞留安定性	滞留温度	$^{\circ}\text{C}$	248	244	241	231	227
	Y/X	-	1.17	1.13	1.09	1.07	0.92
成形安定性		-	○	○	○	○	○

[表2]

表 2

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ポリアミド樹脂	ナイロン510	参考例7	100		100	80	80
	ナイロン510/56	参考例11		100			
	ナイロン56	参考例12				20	
	ナイロン6	参考例13					20
充填材	ガラス繊維	T289	43	43		43	43
	炭素繊維	TS-12			43		
η_r		-	2.76	2.71	2.79	2.77	2.75
ポリアミド樹脂の融点		°C	218	201	218	218, 254	218, 223
アミノ末端基		$\times 10^{-5} \text{mol/g}$	5.70	5.74	5.59	5.63	5.50
カルボキシル末端基		$\times 10^{-5} \text{mol/g}$	5.61	5.83	5.78	5.84	6.07
曲げ弾性率		GPa	3.58	7.59	8.15	7.72	7.66
引張強度		MPa	92.1	168	182	172	169
吸水率		wt%	3.56	2.52	2.55	3.23	3.09
耐LLC性		%	-	52	-	-	-
滞留安定性	滞留温度	°C	248	248	248	284	253
	Y/X	-	1.15	1.13	1.16	1.24	1.13
成形安定性		-	○	○	○	○	○

[表3]

表 3

		比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリミッド樹脂	参考例5	100			
	参考例7				100
	参考例10		100		
	参考例12			100	
充填材	T289	43	43	43	
	LMS300				43
η_r		2.01	2.70	2.80	2.76
ポリミッド樹脂の融点		197	225	254	218
7ミ/末端基		$\times 10^{-5} \text{ mol/g}$	5.69	5.62	5.72
カルボキシル末端基		$\times 10^{-5} \text{ mol/g}$	5.62	5.93	5.84
曲げ弾性率		GPa	7.25	8.27	5.29
引張強度		MPa	156	190	88.2
吸水率		wt%	1.96	6.71	2.56
耐LLC性		%	59	10	-
滞留安定性	滞留温度	$^{\circ}\text{C}$	255	284	248
	Y/X	-	1.34	1.10	1.08
成形安定性		-	$\times$	$\bigcirc$	$\times$

[0117] 実施例 1、2、7と比較例 1、2の比較から、ペンタメチレンジアミンに含まれる 2、3、4、5-テトラヒドロピリジンとピペリジンの総含有量が 0.10 重量%よりも多い場合には、融点が低く、滞留安定性に劣る。

[0118] 実施例 5、8、10、11 から、ペンタメチレンジアミン以外の共重合成分や、他のポリアミド樹脂を特定量含有する場合にも、低吸水性、滞留安定性に優れる。

[0119] 実施例 7 と比較例 3 の比較から、ポリアミド樹脂としてナイロン 610 を用いた場合には熔融時の増粘が大きい、ナイロン 510 では抑制され、長尺成形品の成形安定性に優れる。

[0120] 実施例 7 と比較例 4 の比較から、ポリアミド樹脂としてナイロン 56 を用いた場合には、吸水率が高く、寸法安定性に劣る。

[0121] 実施例 7 と比較例 5 の比較から、充填材としてタルクを用いた場合には、ガラス繊維と比べて、引張強度の改善効果が小さい。また、組成物の熔融粘度が高すぎるため長尺成形品を採取することはできなかった。

[0122] 実施例 12、比較例 6

ポリアミド樹脂と耐衝撃性改良材を、表 4 に示す組成となるように配合して、プリブレンドした。シリンダー温度：250℃、スクリー回転数：200rpm に設定した二軸押出機（池貝鉄鋼製 PCM-30 型）へ供給し熔融混練した。押出されたガットはペレタイズした後、80℃で 24 時間真空乾燥した。ついで、種々の試験片を射出成形し、機械物性を評価した。表 4 に結果を示した。

[0123] 耐衝撃性改良材は、酸変性エチレン／ブテンー 1 共重合体（三井化学製タフマー MH5020）を用いた。

[0124]

[表4]

表 4			実施例 1 2	比較例 6
	ポリアミド樹脂	ナイロン510	参考例7	
		ナイロン610	参考例10	100
耐衝撃性改良材	酸変性エラストマー	MH5020	25	25
曲げ弾性率		GPa	1.37	1.43
引張強度		MPa	43	41
Izod衝撃強度		J/m	1200	1110

[0125] 実施例 1 3、比較例 7

ポリアミド樹脂、難燃剤、および酸化防止剤を表5に示す組成となるように配合してプリブレンドした。シリンダー設定温度250℃、スクリュウ回転数：200rpmに設定した二軸押出機（池貝鉄鋼製PCM-30型）へ供給し熔融混練した。押出されたガットはペレタイズした後、80℃で24

時間真空乾燥した。ついで、種々の試験片を射出成形し、機械物性を評価した。表 5 に結果を示した。

[0126] 難燃剤、添加剤については以下に示したものを使用した。

難燃剤：メラミンシアヌレート（日産化学工業製 MC-4000）

酸化防止剤：N、N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド）（東レ・ファインケミカル（株）製 TAD）

[0127]

[表5]

表 5		実施例 1 3	比較例 7
ポリアミド樹脂	ナロン510	100	
	ナロン610		100
難燃剤	メラミンアスレート	6	6
酸化防止剤	TTAD	0.3	0.3
曲げ弾性率		2.71	2.59
引張強度		69	67
難燃性		V-0	V-2

産業上の利用可能性

[0128] 本発明のポリアミド樹脂は、耐熱性、低吸水性、溶融滞留安定性に優れるという特長を生かして、電気・電子関連部品、自動車・車両関連部品、家電・事務電気製品部品、コンピューター関連部品、ファクシミリ・複写機関連部品、機械関連部品、その他各種用途に有用である。特に自動車のラジエタ

一タンク等に代表される長尺成形品に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンとピペリジンの総含有量が0.10重量%以下のペンタメチレンジアミンと炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸を主要成分とし、加熱重縮合することによって得られる、0.01g/mlの98%硫酸溶液の25℃における相対粘度が1.8~3.8であるポリアミド樹脂。
- [請求項2] ポリアミド樹脂の硫酸相対粘度をX、融点+30℃で1時間溶融滞留させた後の硫酸相対粘度をYとしたとき、Y/Xが1.00以上1.30以下である請求項1記載のポリアミド樹脂。
- [請求項3] 融点が200℃以上である請求項1または2記載のポリアミド樹脂。
- [請求項4] 炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸がアゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、およびドデカン二酸から選ばれる少なくとも1種である請求項1~3いずれかに記載のポリアミド樹脂。
- [請求項5] 請求項1~4いずれかに記載のポリアミド樹脂100重量部に対し、繊維状充填材0.1~200重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] 繊維状充填材がガラス繊維および/または炭素繊維である請求項5に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1~4いずれかに記載のポリアミド樹脂100重量部に対して、耐衝撃性改良剤1~100重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1~4いずれかに記載のポリアミド樹脂100重量部に対して、難燃剤1~50重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1~4いずれかに記載のポリアミド樹脂100重量部に対して、主要成分以外のポリアミド樹脂1~40重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1~4いずれかに記載のポリアミド樹脂または請求項5~9いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を射出成形してなる成形品。

- [請求項11] 成形品が長尺である請求項10に記載の成形品。
- [請求項12] 2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンとピペリジンの総含有量が0.10重量%以下のペンタメチレンジアミンと炭素数7以上の脂肪族ジカルボン酸を主要成分とした原料を加熱重縮合することによって得られる請求項1～4いずれかに記載のポリアミド樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/26(2006.01)i, C08K7/04(2006.01)i, C08L77/06(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)

C08G69/26, C08K7/04, C08L77/06, C07C209/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CA/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 2003-292614 A (Toray Industries, Inc.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; paragraphs [0002], [0003], [0009] to [0011], [0014], [0037], [0038], [0039], [0045], [0049], [0050]; table 1; paragraph [0060] (Family: none)	1-12
Y	JP 4-312556 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 04 November 1992 (04.11.1992), claims; paragraphs [0002], [0005], [0006], [0009], [0010], [0014], [0025] to [0030] & US 5192399 A & EP 497333 A3 & CA 2059987 A & CA 2059987 A1	1-12

☒ 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
03 June, 2010 (03.06.10)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2010 (15.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055161

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 2003-292612 A (Toray Industries, Inc.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; paragraphs [0001] to [0003]; table 1; paragraph [0065] (Family: none)	1-12
P,A	JP 2009-96796 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraph [0050]; tables 3, 4 (Family: none)	1-12
A	JP 62-79259 A (Seiko Epson Corp.), 11 April 1987 (11.04.1987), claims; examples (Family: none)	1-12
P,A	WO 2010/002000 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; paragraph [0044]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2004-114 A (Toray Industries, Inc.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; paragraphs [0011], [0014], [0055] (Family: none)	1-12
A	Cui, Xiaowen; Li, Weihua; Yan, Deyue, Investigation on odd-odd nylons based on undecanedioic acid: 1. Synthesis and characterization, Polymer International, 2004, 53(11), p.1729-1734	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/26(2006.01)i, C08K7/04(2006.01)i, C08L77/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/26, C08K7/04, C08L77/06, C07C209/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

CA/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 2003-292614 A（東レ株式会社）2003. 10. 15, 【特許請求の範囲】、【0002】、【0003】、【0009】－【0011】、【0014】、【0037】、【0038】、【0039】、【0045】、【0049】、【0050】、【表1】、【0060】（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 4-312556 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー）1992. 11. 04, 【特許請求の範囲】、【0002】、【0005】、【0006】、【0009】、【0010】、【0014】、【0025】－【0030】 & US 5192399 A & EP 497333 A3 & CA 2059987	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

「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

0 3 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

佐藤 玲奈

4 J

3 6 3 9

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

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 & CA 2059987 A1	
A	JP 2003-292612 A (東レ株式会社) 2003. 10. 15, 【特許請求の範囲】、 【0001】 - 【0003】、【表1】、【0065】 (ファミリーなし)	1-12
P, A	JP 2009-96796 A (三菱化学株式会社) 2009. 05. 07, 【特許請求の範囲】、 【0050】、【表3】、【表4】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 62-79259 A (セイコーエプソン株式会社) 1987. 04. 11, 特許請求 の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
P, A	WO 2010/002000 A1 (三菱化学株式会社) 2010. 01. 07, 請求の範囲、 【0044】、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2004-114 A (東レ株式会社) 2004. 01. 08, 【特許請求の範囲】、【0 011】、【0014】、【0055】 (ファミリーなし)	1-12
A	Cui, Xiaowen; Li, Weihua; Yan, Deyue, Investigation on odd-odd nylons based on undecanedioic acid: 1. Synthesis and characterization, Polymer International, 2004, 53(11), p. 1729-1734	1-12