

(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
2016年10月20日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/167247 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) C08L 71/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061798
- (22) 国際出願日: 2016年4月12日(12.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-082166 2015年4月14日(14.04.2015) JP
特願 2015-151958 2015年7月31日(31.07.2015) JP
特願 2015-169012 2015年8月28日(28.08.2015) JP
- (71) 出願人: 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: 野村圭一郎(NOMURA, Keiichiro); 〒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). 森岡信博(MORIOKA, Nobuhiro); 〒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). 小林定之(KOBAYASHI, Sadayuki); 〒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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/167247 A1

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂組成物およびその成形品

(57) Abstract: Provided is a resin composition obtained by mixing at least a polyamide (A) and a polyrotaxane (B) in which a cyclic molecule is modified by a graft chain, wherein 80-99.9 parts by weight of the polyamide (A) and 0.1-20 parts by weight of the polyrotaxane (B) are mixed with respect to a total 100 parts by weight of the polyamide (A) and the polyrotaxane (B). The purpose of the present invention is to provide a resin composition by which a molded article having an excellent balance of stiffness and toughness can be obtained.

(57) 要約: 少なくともポリアミド(A)、および、グラフト鎖により環状分子が修飾されたポリロタキサン(B)を配合してなる樹脂組成物であって、前記ポリアミド(A)と前記ポリロタキサン(B)の合計100重量部に対して、前記ポリアミド(A)を80重量部以上99.9重量部以下、前記ポリロタキサン(B)を0.1重量部以上20重量部以下配合してなる樹脂組成物。剛性および靱性のバランスに優れた成形品を得ることのできる樹脂組成物を提供すること。

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物およびその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミドおよび環状分子が修飾されたポリロタキサンを配合してなるポリアミド樹脂組成物およびそれを成形してなる成形品に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアミドは、剛性、靱性などの機械的性質や熱的性質に優れるなど、エンジニアリングプラスチックとして好適な性質を有していることから、射出成形用を中心として、各種電気・電子部品、機械部品および自動車部品などの用途に広く使用されている。ポリアミド樹脂の靱性をさらに改良する方法として、オレフィン系エラストマーや、ゴム状のコア層をガラス状樹脂のシェル層で覆ったコアシェル型化合物を配合することが知られている。オレフィン系エラストマーを配合する技術としては、例えば、ポリアミド樹脂からなる連続相と、該連続相に分散された、 α 、 β -不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンからなる粒子状の分散相とからなるポリアミド系樹脂組成物（例えば、特許文献1参照）が提案されている。コアシェル型化合物を配合する技術としては、例えば、ポリアルキル（メタ）アクリレートを中心とし、その上にポリオルガノシロキサンからなる第一層およびポリアルキル（メタ）アクリレートからなる第二層を有する多層構造重合体粒子に、ビニル系単量体をグラフト重合してなる複合ゴム系グラフト共重合体と、熱可塑性樹脂からなる耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物（例えば、特許文献2参照）、テレフタル酸単位を含有するジカルボン酸単位と、1,9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を含有するジアミン単位とからなるポリアミド樹脂、ならびにコアシェル構造を有する樹脂微粒子からなるポリアミド樹脂組成物（例えば、特許文献3参照）が提案されている。これら樹脂組成物を各種用途、特に自動車構造材料に適用する

場合には、剛性との両立が必要となる。特許文献1～3に開示された樹脂組成物は、オレフィン系エラストマーやコアシェル型化合物を配合することにより、耐衝撃性や靱性は向上するものの、剛性が低下する課題があった。

[0003] 一方、衝撃強度と靱性を改良する方法として、例えば、不飽和カルボン酸無水物により変性されたポリオレフィンと、官能基を有するポリロタキサンとを反応して得られる樹脂組成物（例えば、特許文献4参照）、ポリ乳酸からなるグラフト鎖を有する環状分子の開口部が直鎖状分子によって包接されたポリロタキサンと、ポリ乳酸樹脂を含むポリ乳酸系樹脂組成物（例えば、特許文献5参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平9－31325号公報
特許文献2：特開平5－339462号公報
特許文献3：特開2000－186204号公報
特許文献4：特開2013－209460号公報
特許文献5：特開2014－84414号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献4に記載の樹脂組成物は、剛性が不十分である課題があった。また、特許文献5に記載の樹脂組成物は、ポリ乳酸の靱性が向上するものの、靱性がなお不十分であった。

[0006] 特許文献4～5に開示されるように、ポリロタキサンをを用いることにより、ポリオレフィンやポリ乳酸の衝撃強度と靱性が向上することは知られていたが、これらに開示されたポリロタキサンは、ポリアミドとの相溶性や反応性が低く、かかるポリロタキサンを、剛性に優れるポリアミドの改質に適用することは困難であった。

[0007] 本発明は、上記背景技術の課題に鑑み、剛性および靱性のバランスに優れ

た成形品を得ることのできる樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を有する。

少なくともポリアミド（A）、および、グラフト鎖により環状分子が修飾されたポリロタキサン（B）を配合してなる樹脂組成物であって、前記ポリアミド（A）と前記ポリロタキサン（B）の合計100重量部に対して、前記ポリアミド（A）を80重量部以上99.9重量部以下、前記ポリロタキサン（B）を0.1重量部以上20重量部以下配合してなる樹脂組成物。

発明の効果

[0009] 本発明の樹脂組成物により、剛性および靱性のバランスに優れた成形品を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0011] 本発明の樹脂組成物は、ポリアミド（A）と、グラフト鎖により環状分子が修飾されたポリロタキサン（B）を配合してなる。ポリアミド（A）を配合することにより、樹脂組成物の剛性や耐熱性を向上させることができる。また、ポリロタキサン（B）を配合することにより、樹脂組成物の靱性を向上させることができる。さらに、特定の官能基を末端に有するグラフト鎖により環状分子が修飾されたポリロタキサンを配合することにより、ポリアミド（A）のアミン末端および／またはカルボキシル末端がポリロタキサン（B）グラフト鎖末端の官能基と反応するため、靱性向上効果を樹脂組成物全体に波及させることができ、剛性を維持したまま靱性を向上させることができる。

[0012] 本発明の樹脂組成物においては、ポリアミド（A）とポリロタキサン（B）の反応物は、高分子同士の複雑な反応により生成されたものであることから、樹脂組成物に含まれる各成分の構造を特定することが実際的でないため、配合する原料成分の量で発明を特定した。すなわち、本発明の樹脂組成物は、前記ポリアミド（A）と前記ポリロタキサン（B）の合計100重量部

に対して、前記ポリアミド（A）を80重量部以上99.9重量部以下、前記ポリロタキサン（B）を0.1重量部以上20重量部以下配合してなるものである。ポリアミド（A）の配合量が80重量部未満であると、得られる成形品の剛性および耐熱性が低下する。ポリアミド（A）の配合量は90重量部以上が好ましく、93重量部以上がより好ましい。一方、ポリアミド（A）の配合量が99.9重量部を超えると、ポリロタキサン（B）の配合量が相対的に少なくなるため、成形品の靱性が低下する。ポリアミド（A）の配合量は99.5重量部以下が好ましい。

[0013] ポリアミド（A）は、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸の残基を主たる構成成分とする。その原料の代表例としては、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；テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4- \wedge 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン；1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン、2, 2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂環族ジアミン；アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの芳

香族ジカルボン酸；1，4-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、1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、1，3-シクロペンタンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマーまたはコポリマーを2種以上配合してもよい。

[0014] ポリアミド(A)の具体的な例としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリテトラメチレンセバカミド(ナイロン410)、ポリペンタメチレンアジパミド(ナイロン56)、ポリペンタメチレンセバカミド(ナイロン510)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリデカメチレンアジパミド(ナイロン106)、ポリデカメチレンセバカミド(ナイロン1010)、ポリデカメチレンドデカミド(ナイロン1012)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン6/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミドコポリマー(ナイロン6T/12)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)、ポリキシリレンセバカミド(ナイロンXD10)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/5T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ-2-メチルペンタメチ

レンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン6 T / M5 T）、ポリペンタメチレンテレフタルアミド / ポリデカメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン5 T / 10 T）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9 T）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン10 T）、ポリドデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン12 T）およびこれらの共重合体などが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。ここで、「/」は共重合体を示し、以下同じである。

[0015] ポリアミド（A）の融点は150℃以上300℃未満が好ましい。融点が150℃以上であれば、耐熱性を向上させることができる。一方、融点が300℃未満であれば、樹脂組成物製造時の加工温度を適度に抑え、ポリロタキサン（B）の熱分解を抑制することができる。

[0016] 本発明におけるポリアミドの融点は、示差走査熱量計を用いて、不活性ガス雰囲気下、ポリアミドを、溶融状態から20℃/分の降温速度で30℃まで降温した後、20℃/分の昇温速度で融点+40℃まで昇温した場合に現れる吸熱ピークの温度と定義する。ただし、吸熱ピークが2つ以上検出される場合には、ピーク強度の最も大きい吸熱ピークの温度を融点とする。

[0017] 150℃以上300℃未満に融点を有するポリアミドの具体的な例としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリペンタメチレンアジパミド（ナイロン56）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリカプロアミド / ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー（ナイロン6 / 66）、ポリカプロアミド / ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン6 / 6 T）、ポリヘキサメチレンアジパミド / ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66 / 6 I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド / ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン6 T / 6 I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド / ポリ

ドデカンアミドコポリマー（ナイロン6 T / 12）、ポリヘキサメチレンアジパミド / ポリヘキサメチレンテレフタルアミド / ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66 / 6 T / 6 I）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロンXD6）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド / ポリ-2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン6 T / M5 T）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9 T）およびこれらの共重合体などが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。

[0018] ポリアミド（A）のアミド基濃度は8.10 mmol / g以上が、ポリロタキサン（B）のグラフト鎖末端の官能基との反応性がより向上するため、靱性をより向上させることができるので好ましい。また、アミド基濃度は14.0 mmol / g以下が好ましい。ここで、アミド基濃度は、構成成分であるアミノ酸やラクタム、ジアミン、ジカルボン酸の残基の構造式を、通常の分析方法により特定し、その分子量を算出し、下式（1）により表される。

$$\text{アミド基濃度 (mmol / g)} = (\text{構造単位のアミド基数} / \text{構造単位の分子量}) \quad (1)$$

上式（1）において、構造単位の分子量とは、ポリアミドを構成する繰り返し構造単位の分子量を指す。アミノ酸を構成成分とするポリアミドの場合は、構造単位の分子量は、アミノ酸の分子量から水分子1つ分の分子量を差し引いた値に等しい。ラクタムを構成成分とするポリアミドの場合は、構造単位の分子量は、ラクタムの分子量に等しい。ジアミンとジカルボン酸の残基を構成成分とするポリアミドの場合は、構造単位の分子量は、ジカルボン酸の分子量とジアミンの分子量の和から水分子2つ分の分子量を差し引いた値に等しい。

[0019] アミド基濃度を上記範囲にするための手段としては、ポリアミドの原料として先に例示したものの中から所望の炭素数のものを選択する方法などが挙げられる。

[0020] ポリアミド（A）の重合度には特に制限がないが、樹脂濃度0.01 g /

m l の 98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が1.5~5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度が1.5以上であれば、得られる成形品の靱性、剛性、耐摩耗性、耐疲労特性および耐クリープ性をより向上させることができる。相対粘度は2.0以上がより好ましい。一方、相対粘度が5.0以下であれば、得られる樹脂組成物が流動性に優れ、成形加工性に優れる。

[0021] 本発明の樹脂組成物は、グラフト鎖により環状分子が修飾されたポリロタキサン(B)を配合してなる。ロタキサンとは、例えばHarada, A., Li, J. & Kamachi, M., Nature 356, 325-327に記載の通り、一般的に、ダンベル型の軸分子(両末端に嵩高いブロック基を有する直鎖分子。以下、「直鎖分子」と記載する。)に環状の分子が貫通された形状の分子のことを言う。複数の環状分子が一つの直鎖分子に貫通されたものをポリロタキサンと呼ぶ。

[0022] ポリロタキサンは、直鎖分子および複数の環状分子からなり、複数の環状分子の開口部に直鎖分子が貫通した構造を有し、かつ、直鎖分子の両末端には、環状分子が直鎖分子から脱離しないように嵩高いブロック基を有する。ポリロタキサンにおいて、環状分子は直鎖分子上を自由に移動することが可能であるが、ブロック基により直鎖分子から抜け出せない構造を有する。すなわち、直鎖分子および環状分子は、化学的な結合でなく、機械的な結合により形態を維持する構造を有する。このようなポリロタキサンは、環状分子の運動性が高いために、外部からの応力や内部に残留した応力を緩和する効果がある。さらに、特定の官能基を末端に有するグラフト鎖により環状分子が修飾されたポリロタキサンをポリアミドに配合することにより、ポリアミドに同様の効果を波及させることが可能となる。

[0023] 前記直鎖分子は、環状分子の開口部に貫通し、前記ブロック基と反応し得る官能基を有する分子であれば、特に限定されない。好ましく用いられる直鎖分子としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、ポリイソブチレングリコール、ポ

リ（アクリロニトリル-ブタジエン）ジオール、水素化ポリブタジエンジオール、ポリエチレンジオール、ポリプロピレンジオールなどの末端水酸基ポリオレフィン類；ポリカプロラクトンジオール、ポリ乳酸、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル類；末端シラノール型ポリジメチルシロキサンなどの末端官能性ポリシロキサン類；末端アミノ基ポリエチレングリコール、末端アミノ基ポリプロピレングリコール、末端アミノ基ポリブタジエンなどの末端アミノ基鎖状ポリマー類；上記官能基を一分子中に3つ以上有する3官能性以上の多官能性鎖状ポリマー類などが挙げられる。中でも、ポリロタキサンの合成が容易である点から、ポリエチレングリコールおよび／または末端アミノ基ポリエチレングリコールが好ましく用いられる。

[0024] 直鎖分子の数平均分子量は、2,000以上が好ましく、剛性をより向上させることができる。数平均分子量は、10,000以上がより好ましい。一方、直鎖分子の数平均分子量が、100,000以下であると、ポリアミド（A）との相溶性を向上させることができ、相分離構造を微細化することができるため、靱性をより向上させることができるので好ましい。数平均分子量は、50,000以下がより好ましい。ここで、直鎖分子の数平均分子量は、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒とし、Shodex HFIP-806M（2本）+HFIP-LGをカラムとして用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定される、ポリメチルメタクリレート換算の値を指す。

[0025] 前記ブロック基は、直鎖分子の末端官能基と結合し得るものであり、環状分子が直鎖分子から脱離しないために十分に嵩高い基であれば、特に限定されない。好ましく用いられるブロック基としては、ジニトロフェニル基、シクロデキストリン基、アダマンチル基、トリチル基、フルオレセニル基、ピレニル基、アントラセニル基、数平均分子量1,000~1,000,000の高分子等が挙げられる。これらを2種以上有してもよい。

[0026] 前記環状分子は、開口部に直鎖分子が貫通し得るものであれば、特に限定されない。好ましく用いられる環状分子としては、シクロデキストリン類、クラウンエーテル類、クリプタンド類、大環状アミン類、カリックスアレーン類、シクロファン類などが挙げられる。シクロデキストリン類は、複数のグルコースが $\alpha-1, 4$ -結合で環状に連なった化合物である。 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリンおよび γ -シクロデキストリンから選ばれた化合物がより好ましく用いられる。

[0027] 本発明におけるポリロタキサン(B)は、前記環状分子が、グラフト鎖により修飾されていることを特徴とする。該グラフト鎖は、カルボキシル基、イソシアネート基、グリシジル基およびアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を末端に有することが好ましい。カルボキシル基やグリシジル基は、ポリアミド(A)のアミン末端との反応性が高く、イソシアネート基およびアミノ基は、ポリアミド(A)のカルボキシル末端との反応性が高い。このため、環状分子が前記特定の官能基を有するグラフト鎖により修飾されることにより、ポリロタキサン(B)のポリアミド(A)との相溶性や、有機溶剤への溶解性および反応性が良好になる。その結果、ポリアミド(A)の剛性を維持したまま靱性を向上させることができ、剛性と靱性をバランスよく向上させることができる。

[0028] 前記グラフト鎖は、ポリエステルにより構成されることが好ましい。ポリアミド(A)との相溶性および有機溶剤への溶解性の点から、グラフト鎖は、脂肪族ポリエステルであることがより好ましい。脂肪族ポリエステルとしては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ3-ヒドロキシブチレート、ポリ4-ヒドロキシブチレート、ポリ(3-ヒドロキシブチレート/3-ヒドロキシバレレート)、ポリ(ϵ -カプロラクトン)などが挙げられる。中でも、ポリアミド(A)との相溶性の観点から、ポリ(ϵ -カプロラクトン)がより好ましい。

[0029] 前記各種官能基を有するグラフト鎖により修飾されたポリロタキサン(B)は、次の方法で得ることができる。例えば、グラフト鎖が、ポリエステル

からなる場合グラフト鎖の末端は水酸基となる。前記水酸基と無水コハク酸を反応させることで、グラフト鎖の末端がカルボキシル基で修飾されたポリロタキサンを得ることができる。さらに、前記カルボキシル基とジアミンを反応させることで、末端がアミン基で修飾されたポリロタキサンを得ることができる。

[0030] また、前記水酸基とジイソシアネートの片末端を反応させることで、イソシアネート基で修飾されたポリロタキサンを得ることができる。

[0031] 前記水酸基と（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させた後、酸化剤によりアクリル基を酸化することで、グラフト鎖の末端がグリシジル基で修飾されたポリロタキサンを得ることができる。

[0032] 樹脂組成物は、前記ポリアミド（A）と前記ポリアミド（B）の配合量の合計100重量部に対して、ポリアミド（A）とポリロタキサン（B）の反応物を3重量部以上25重量部以下含有することが好ましい。ポリアミド（A）とポリロタキサン（B）の反応物を3重量部以上含有することで、ポリロタキサンの有する靱性向上効果を樹脂組成物全体に波及させることができる。反応物の含有量は5重量部以上がより好ましい。一方、反応物を25重量部以下含有することで過度に架橋した反応物の生成を抑制することができる。過度に架橋した反応物は破壊時の亀裂の起点となりやすく、樹脂組成物の機械特性に悪影響を及ぼし得る。反応物の含有量は20重量部以下がより好ましい。

[0033] ここで、前記ポリアミド（A）とポリロタキサン（B）の反応物は、高分子同士の複雑な反応により生成されたものであることから、その構造を特定することは不可能であるが、その組成物中における含有量については、以下の方法により求めることができる。

[0034] 樹脂組成物を粉碎し、粉碎物に対してアセトンを経過させることで、樹脂組成物から未反応のポリロタキサン成分のみを抽出することができる。具体的には、樹脂組成物を粉碎机により、粒径100 μm 以下に粉碎する。さらに、アセトンを溶媒として用い、ソックスレ

一抽出を24時間行い、粉碎物から未反応のポリロタキサン成分を抽出する。抽出液に含まれる未反応のポリロタキサン成分を定量することで、樹脂組成物中の未反応のポリロタキサンの含有比率（X）を求めることができる。さらにこのときの抽出残渣を、ヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定することにより、該抽出残渣に含まれる未反応のポリアミドの含有比率（Y）、および、ポリアミド（A）とポリロタキサン（B）の反応物の含有比率（Z）の比（Y：Z）を算出することができる。具体的には、抽出残渣の溶液を、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒とし、Shodex HFIP-806M（2本）+HFIP-LGをカラムとして用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定する。得られたチャートのピーク面積比から、未反応のポリアミドの含有比率（Y）、および、ポリアミド（A）とポリロタキサン（B）の反応物の含有比率（Z）の比（Y：Z）を算出する。そして、このようにして求めた値から、次式（2）により、樹脂組成物中のポリアミド（A）とポリロタキサン（B）の反応物の含有比率を得ることができる。

$$\text{反応物の含有比率（重量部）} = 100 \times (1 - X) \times Z / (Y + Z) \quad (2)$$

）。

[0035] ポリロタキサン（B）のグラフト鎖末端の官能基濃度は、 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 以上 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下が好ましい。官能基濃度を $2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 以上とすることにより、ポリアミド（A）の末端との反応性を向上させることができる。その結果、ポリアミド（A）の剛性を維持したまま靱性をより向上させることができ、剛性と靱性をよりバランスよく向上させることができる。官能基濃度は、 $3 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 以上がより好ましい。一方、官能基濃度を $5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下とすることにより、ポリロタキサン（B）の官能基同士の会合による凝集や、ポリアミド（A）との過剰な化学架橋を抑制することができ、凝集物やゲルの発生を抑制して靱性をより向上させることができる。官能基濃度は、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下がより好ましい。

- [0036] ここで、ポリロタキサン（B）のグラフト鎖末端の官能基濃度は、滴定により求めることができる。例えば、カルボキシル基濃度は、以下の方法により求めることができる。80℃真空乾燥機を用いて、ポリロタキサン（B）を10時間以上乾燥させた絶乾試料を作製する。絶乾試料0.2gを25mlのベンジルアルコールに溶解した溶液について、濃度0.02mol/Lの水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて滴定することにより、カルボキシル基濃度を求めることができる。その他官能基についても、既知の方法により官能基濃度を算出することが可能である。
- [0037] グラフト鎖末端の官能基は、例えば、グラフト鎖により環状分子が修飾されたポリロタキサンと、所望の官能基を有し、かつ、グラフト鎖末端と反応し得る導入化合物とを反応させることにより付与することができる。この場合、グラフト鎖末端の官能基濃度は、例えば、グラフト鎖により環状分子が修飾されたポリロタキサンと導入化合物の仕込み比率を調整することにより、所望の範囲に調整することができる。
- [0038] ポリロタキサン（B）の重量平均分子量は、10万以上が、剛性および靱性をより向上させることができるので好ましい。一方、重量平均分子量は、100万以下が、ポリアミド（A）との相溶性が向上し、靱性をより向上させることができるので好ましい。ここで、直鎖分子の重量平均分子量は、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒とし、Shodex HFIP-806M（2本）+HFIP-LGをカラムとして用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定される、ポリメチルメタクリレート換算の値を指す。
- [0039] ポリロタキサン（B）の配合量は、ポリアミド（A）およびポリロタキサン（B）の合計100重量部に対して、0.1重量部以上20重量部以下である。ポリロタキサン（B）の配合量が0.1重量部未満であると、ポリロタキサン（B）の応力緩和効果が十分に奏されず、成形品の靱性が低下する。ポリロタキサン（B）の配合量は0.5重量部以上が好ましい。一方、ポリロタキサン（B）の配合量が20重量部を超えると、相対的にポリアミド

(A) 配合量が少なくなるため、得られる成形品の剛性および耐熱性が低下する。配合量は10重量部以下が好ましく、7重量部以下がより好ましい。

[0040] 樹脂組成物は、ポリアミド(A)を主成分とする海相およびポリロタキサン(B)を主成分とする島相からなる海島構造を有し、該島相の中にさらにポリアミド(A)および/またはポリアミド(A)とポリロタキサン(B)の反応物を主成分とする湖相を有する、いわゆる海島湖構造を有することが好ましい。ここで、「主成分」とは、当該相において、80重量%以上を占める成分を指す。樹脂組成物の特性は、相分離構造やその相サイズにも影響を受けることが知られている。2種以上の成分からなり、相分離構造を有する樹脂組成物は、それぞれの成分の長所を引き出し、短所を補い合うことにより、各成分単独の場合に比べて優れた特性を発現する。樹脂組成物が、このような海島湖構造を有することにより、破壊時のクラック進展が抑制され、靱性をより向上させることができる。すなわち、応力集中により形成されたクラックは、ポリアミド(A)を主成分とする海相を伝播するが、ポリロタキサン(B)を主成分とする島相が存在することにより、クラックが比較的柔軟な島相に誘導され、ここで応力が分散されるため、クラックの伝播が抑制される。島相の中に湖相が存在することにより、クラック伝播の抑制効果がさらに発揮されやすくなる。このような海島湖構造は、ポリアミド(A)とポリロタキサン(B)が相界面で反応した結果、形成されるものが多いと考えられる。すなわち、2相の界面において反応により形成されたポリアミド(A)とポリロタキサン(B)の反応物やその周囲のポリアミド(A)が、ポリロタキサン相(島相)に取り込まれやすいために、湖相が形成されると考えられる。

[0041] 海島湖構造において、島相の平均直径は0.01 μm 以上が好ましく、0.05 μm 以上がより好ましい。島相の平均直径が0.01 μm 以上であると、相分離構造に由来する特性がより効果的に発揮され、靱性をより向上させることができる。また、島相の平均直径は、10 μm 以下が好ましく、1 μm 以下がより好ましく、0.5 μm 以下がさらに好ましい。島相の平均直

径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であると、破壊時のクラック進展の抑制効果がより効果的に発現し、靱性をより向上させることができる。また、柔軟なポリロタキサンの相を小さくすることにより、剛性をより向上させることができる。湖相の平均直径については特に制限はないが、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、島相の平均直径の $1/2$ 以下であることが好ましい。

[0042] 樹脂組成物における海島構造または海島湖構造の島相および湖相の平均直径は、電子顕微鏡観察により、以下の方法により求めることができる。一般的な成形条件において、樹脂組成物の相分離構造および各相の大きさは変化しないことから、本発明においては、樹脂組成物を成形して得られる試験片を用いて相分離構造を観察する。まず、射出成形により得られるJIS-1号短冊型試験片（長さ $80\ \text{mm}$ ×幅 $10\ \text{mm}$ ×厚さ $4\ \text{mm}$ ）の断面中心部を $1\sim 2\ \text{mm}$ 角に切削し、リタングステン酸／オスミウムでポリアミド（A）を染色した後、ウルトラマイクロトムにより $-196\ ^\circ\text{C}$ で切削し、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下（約 $80\ \text{nm}$ ）の超薄切片を得て、透過型電子顕微鏡用サンプルとする。海島構造または海島湖構造の島相の平均直径を求める場合、前述の透過型電子顕微鏡用サンプルについて、正方形の電子顕微鏡観察写真に島相が50個以上100個未満存在するように、倍率を調整する。かかる倍率において、観察像に存在する島相から無作為に50個の島相を選択し、それぞれの島相について長径と短径を測定する。その長径と短径の平均値を各島相の直径とし、測定した全ての島相の直径の平均値を島相の平均直径とする。なお、島相の長径および短径とは、それぞれ島相の最も長い直径および最も短い直径を示す。湖相の平均直径についても、島相と同様に測定することができる。

[0043] 島相および湖相の平均直径が前述の好ましい範囲にある海島湖構造は、例えば、ポリアミド（A）とポリロタキサン（B）の配合量を前述の好ましい範囲にすることにより得ることができる。ポリロタキサン（B）の配合量が少ないほど島相および湖相の平均直径は小さくなる傾向にあり、ポリロタキサン（B）の配合量が多いほど島相および湖相の平均直径は大きくなる傾向

にある。

- [0044] 樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに充填材、ポリアミド以外の熱可塑性樹脂、各種添加剤などを配合することができる。
- [0045] 充填材を配合することにより、得られる成形品の強度、剛性をより向上させることができる。充填材としては、有機充填材、無機充填材のいずれでもよいし、繊維状充填材、非繊維状充填材のいずれでもよい。これらを2種以上配合してもよい。
- [0046] 繊維状充填材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。これらは、エチレン／酢酸ビニルなどの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂により、被覆または集束されていてもよい。繊維状充填材の断面形状としては、円形、扁平状、まゆ形、長円形、楕円形、矩形などが挙げられる。
- [0047] 非繊維状充填材としては、例えば、タルク、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケート、珪酸カルシウムなどの非膨潤性珪酸塩；Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母の膨潤性雲母などの膨潤性層状珪酸塩；酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、シリカ、珪藻土、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化スズ、酸化アンチモンなどの金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドロマイト、ハイドロタルサイトなどの金属炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属硫酸塩；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウムなどの金属水酸化物；モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物；バーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物；ガラスビーズ、ガラスフレーク、セラミックビーズ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化珪素、燐酸カルシウム、カーボ

ンブラック、黒鉛などが挙げられる。上記の膨潤性層状珪酸塩は、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換されていてもよい。有機オニウムイオンとしては、例えば、アンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。

[0048] ポリアミド以外の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂などが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。

[0049] 各種添加剤の具体例としては、銅化合物以外の熱安定剤、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、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン系化合物などの可塑剤、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、モンタン酸ワックス類、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミ等の金属石鹸、エチレンジアミン・ステアリン酸・セバシン酸重縮合物、シリコン系化合物などの離型剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などを挙げることができる。これら添加剤を配合する場合、その配合量は、ポリアミドの特徴を十分に活かすため、ポリアミド(A) 100重量部に対して10重量部以下が好ましく、1重量部以下がより好ましい。

[0050] 銅化合物以外の熱安定剤としては、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)、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]メタンなどのフェノール系化合物；リン系化合物；メルカプトベンゾイミダゾール系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、有機チ

オ酸系化合物などの硫黄系化合物；N，N′-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、4，4′-ビス(α，α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。

[0051] 本発明の樹脂組成物の製造方法としては、特に制限はないが、熔融状態で混練する方法や、溶液状態で混合する方法等が挙げられる。反応性向上の点から、熔融状態で混練する方法が好ましい。熔融状態で混練する熔融混練装置としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、四軸押出機などの多軸押出機、二軸単軸複合押出機などの押出機や、ニーダーなどが挙げられる。生産性の点から、連続的に製造可能な押出機が好ましく、混練性、反応性および生産性の向上の点から、二軸押出機がより好ましい。

[0052] 以下、二軸押出機を用いて樹脂組成物を製造する場合を例に説明する。ポリロタキサン(B)の熱劣化を抑制し、靱性をより向上させる観点から、熔融混練する際の最高樹脂温度は、300℃以下が好ましい。一方、最高樹脂温度は、ポリアミド(A)の融点以上が好ましい。ここで、最高樹脂温度とは、押出機の複数ヶ所に均等に設置された樹脂温度計により測定した中で最も高い温度を指す。

[0053] また、樹脂組成物の押出量は、ポリアミド(A)およびポリロタキサン(B)の熱劣化をより抑制する観点から、スクリー回転1rpm当たり0.01kg/h以上が好ましく、0.05kg/h以上がより好ましい。一方、ポリアミド(A)とポリロタキサン(B)樹脂の反応をより促進し、前述の海島湖構造をより容易に形成する観点から、押出量は、スクリー回転1rpm当たり1kg/h以下が好ましい。ここで、押出量とは、押出機から1時間あたりに吐出される樹脂組成物の重量(kg)を指す。

[0054] このようにして樹脂組成物は、公知の方法で成形することができ、シート、フィルムなどの各種成形品を得ることができる。成形方法としては、例えば、射出成形、射出圧縮成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、プレス成形などが挙げられる。

[0055] 本発明の樹脂組成物およびその成形品は、その優れた特性を活かし、自動車部品、電気・電子部品、建築部材、各種容器、日用品、生活雑貨および衛生用品など各種用途に利用することができる。とりわけ、靱性および剛性が要求される自動車外装部品や、自動車電装部品、自動車アンダーフード部品、自動車ギア部品、筐体やコネクタ、リフレクタなどの電気、電子部品用途に特に好ましく用いられる。具体的には、エンジンカバー、エアインテークパイプ、タイミングベルトカバー、インテークマニホールド、フィルターキャップ、スロットルボディ、クーリングファンなどの自動車エンジン周辺部品；クーリングファン、ラジエータータンクのトップおよびベース、シリンダーヘッドカバー、オイルパン、ブレーキ配管、燃料配管用チューブ、廃ガス系統部品などの自動車アンダーフード部品；ギア、アクチュエーター、ベアリングリテーナー、ベアリングケージ、チェーンガイド、チェーンテンショナーなどの自動車ギア部品；シフトレバーブラケット、ステアリングロックブラケット、キーシリンダー、ドアインナーハンドル、ドアハンドルカウル、室内ミラーブラケット、エアコンスイッチ、インストルメンタルパネル、コンソールボックス、グローブボックス、ステアリングホイール、トリムなどの自動車内装部品；フロントフェンダー、リアフェンダー、フェューエルリッド、ドアパネル、シリンダーヘッドカバー、ドアミラーステイ、テールゲートパネル、ライセンスガーニッシュ、ルーフレール、エンジンマウントブラケット、リアガーニッシュ、リアスポイラー、トランクリッド、ロッカーモール、モール、ランプハウジング、フロントグリル、マッドガード、サイドバンパーなどの自動車外装部品；エアインテークマニホールド、インタークーラーインレット、エキゾーストパイプカバー、インナーブッシュ、ベアリングリテーナー、エンジンマウント、エンジンヘッドカバー、リゾネーター、およびスロットルボディなどの吸排気系部品；チェーンカバー、サーモスタットハウジング、アウトレットパイプ、ラジエータータンク、オイルネーター、およびデリバリーパイプなどのエンジン冷却水系部品；コネクタやワイヤーハーネスコネクタ、モーター部品、ランプソケット、センサー車載ス

イチ、コンビネーションスイッチなどの自動車電装部品；SMT対応のコネクタ、ソケット、カードコネクタ、ジャック、電源部品、スイッチ、センサー、コンデンサー座板、リレー、抵抗器、ヒューズホルダー、コイルボビン、ICやLED対応ハウジング、リフレクタなどの電気・電子部品を好適に挙げるができる。

実施例

[0056] 以下、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。各実施例の樹脂組成物を得るため下記原料を用いた。

[0057] <ポリアミド>

(A-1)：ナイロン6樹脂（東レ（株）製“アミラン”（登録商標）、 $\eta_r = 2.70$ 、融点 225°C 、アミド基濃度 10.5 mmol/g 。

(A-2)：ナイロン6樹脂（参考例1の方法で作製）、 $\eta_r = 2.32$ 、融点 225°C 、アミド基濃度 10.5 mmol/g 。

[0058] ここで、上記相対粘度 η_r は、98%濃硫酸の 0.01 g/ml 溶液、 25°C において測定した。また、融点は、示差走査熱量計を用いて、不活性ガス雰囲気下、ポリアミドを融状態から $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で 30°C まで降温した後、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で融点 $+40^\circ\text{C}$ まで昇温した場合に現れる吸熱ピークの温度とした。ただし、吸熱ピークが2つ以上検出される場合には、ピーク強度の最も大きい吸熱ピークの温度を融点とした。また、アミド基濃度は、構造単位の構造式から次式(1)により算出した。

アミド基濃度 (mol/g) = (構造単位のアミド基数 / 構造単位の分子量) (1)。

[0059] <ポリロタキサン>

(B-1)：ポリロタキサン（アドバンスト・ソフトマテリアル（株）製“セルム”（登録商標）スーパーポリマーSH3400P）のグラフト鎖末端を参考例2に記載の方法で無水コハク酸により修飾して作製した。直鎖分子であるポリエチレングリコールの数平均分子量は3.5万、全体の重量平均分子量は70万である。

(B-2) : ポリロタキサン (アドバンスト・ソフトマテリアル (株) 製 “セルム” (登録商標) スーパーポリマー SH2400P) のグラフト鎖末端を参考例3に記載の方法で無水コハク酸により修飾して作製した。直鎖分子であるポリエチレングリコールの数平均分子量は2万、全体の重量平均分子量は40万である。

(B-3) : ポリロタキサン (アドバンスト・ソフトマテリアル (株) 製 “セルム” (登録商標) スーパーポリマー SH1310P) のグラフト鎖末端を参考例4に記載の方法で無水コハク酸により修飾して作製した。直鎖分子であるポリエチレングリコールの数平均分子量は1.1万、全体の重量平均分子量は18万である。

(B-4) : ポリロタキサン (アドバンスト・ソフトマテリアル (株) 製 “セルム” (登録商標) スーパーポリマー SH2400P) のグラフト鎖末端を参考例5に記載の方法で無水コハク酸により修飾して作製した。直鎖分子であるポリエチレングリコールの数平均分子量は2万、全体の重量平均分子量は40万である。

(B-5) : ポリロタキサン (アドバンスト・ソフトマテリアル (株) 製 “セルム” (登録商標) スーパーポリマー SH2400P) のグラフト鎖末端を参考例6に記載の方法で無水コハク酸により修飾して作製した。直鎖分子であるポリエチレングリコールの数平均分子量は2万、全体の重量平均分子量は40万である。

(B-6) : ポリロタキサン (アドバンスト・ソフトマテリアル (株) 製 “セルム” (登録商標) スーパーポリマー SH2400P) のグラフト鎖末端を参考例7に記載の方法で無水コハク酸により修飾して作製した。直鎖分子であるポリエチレングリコールの数平均分子量は2万、全体の重量平均分子量は40万である。

(B-7) : ポリロタキサン (アドバンスト・ソフトマテリアル (株) 製 “セルム” (登録商標) スーパーポリマー SH3400P)。直鎖分子であるポリエチレングリコールの数平均分子量は3.5万、全体の重量平均分子量

は70万である。

(B-1) ~ (B-7) において原料として用いた“セルム(登録商標)”スーパーポリマーはいずれも、環状分子がポリ(ϵ -カプロラクトン)からなるグラフト鎖により修飾された α -シクロデキストリン、直鎖分子がポリエチレングリコール、ブロック基がアダマンタン基であるポリロタキサンである。

(B-8) : 参考例8に記載の方法でポリロタキサンを作製した。

[0060] ここで、ポリロタキサンの重量平均分子量は、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒とし、Shodex HFIP-806M(2本)+HFIP-LGをカラムとして用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した、ポリメチルメタクリレート換算の値である。

[0061] <その他成分>

(C-1) : ポリエチレングリコール(PEG)(和光純薬(株)製ポリエチレングリコール20,000)。

(C-2) : グリシジルメタクリレート変性ポリエチレン共重合体(EGMA)(住友化学(株)製“ボンドファースト”(登録商標)BF-7L)。

(D-1) : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン(デュポン(株)製“フサボンド”(登録商標)P613)。

(D-2) : ポリ乳酸(ネイチャーワークス社製“Ingeo”(登録商標)4032D)。

[0062] (参考例1)

ϵ -カプロラクタム700gおよびヘキサメチレンジアミン30重量%水溶液18.2g(ϵ -カプロラクタムに対して0.80mol%)を予熱器に仕込んで密閉し、窒素置換し、120°Cで予熱した。予熱された原料を重合缶へ供給し、285°Cで加熱した。加熱を開始して、缶内圧力が0.6MPaに到達した後、水分を系外に放出させながら缶内圧力を0.6MPaで1.5時間保持した。その後30分間かけて缶内圧力を常圧に戻し、さらに減圧度60kPa、ヒーター温度285°Cで2時間加熱した。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た。得られたペレットを、熱水抽出し、80℃で24時間真空乾燥した後、50Pa、200℃で固相重合を行い、 $\eta_r = 2.32$ 、融点225℃のナイロン6を得た。

[0063] (参考例2)

50gの“セルム”スーパーポリマーSH3400Pを500mlのトルエン溶液に溶解し、無水コハク酸を1.3g加え、窒素フロー下90℃で6時間加熱した。エポレーターでポリマー濃度が50%程度になるまで濃縮した後、ポリマー溶液を大過剰のメタノール溶液に加え、沈殿物を回収した。得られた沈殿物を真空乾燥機中で80℃8時間乾燥させて、ポリマーを得た。得られたポリマーをベンジルアルコールに溶解し、濃度既知の水酸化カリウム溶液により滴定したところ、グラフト鎖末端のカルボキシル基濃度は $2.53 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であることがわかった。

[0064] (参考例3)

“セルム”スーパーポリマーSH3400Pにかえて“セルム”スーパーポリマーSH2400Pを用いたこと以外は参考例2と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーをベンジルアルコールに溶解し、濃度既知の水酸化カリウム溶液により滴定したところ、グラフト鎖末端のカルボキシル基濃度は $2.46 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であることがわかった。

[0065] (参考例4)

“セルム”スーパーポリマーSH3400Pにかえて“セルム”スーパーポリマーSH1310Pを用いたこと以外は参考例2と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーをベンジルアルコールに溶解し、濃度既知の水酸化カリウム溶液により滴定したところ、グラフト鎖末端のカルボキシル基濃度は $2.51 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であることがわかった。

[0066] (参考例5)

50gの“セルム”（登録商標）スーパーポリマーSH2400Pを500mlのトルエン溶液に溶解し、無水コハク酸を0.35g加え、窒素フロー下90℃で6時間加熱した。エポレーターでポリマー濃度が50%程度に

なるまで濃縮した後、ポリマー溶液を大過剰のメタノール溶液に加え、沈殿物を回収した。得られた沈殿物を真空乾燥機中で80℃8時間乾燥させて、ポリマーを得た。得られたポリマーをベンジルアルコールに溶解し、濃度既知の水酸化カリウム溶液により滴定したところ、グラフト鎖末端のカルボキシル基濃度は $5.05 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であることがわかった。

[0067] (参考例6)

50gの“セルム”（登録商標）スーパーポリマーSH2400Pを500mlのトルエン溶液に溶解し、無水コハク酸を0.07g加え、窒素フロー下90℃で6時間加熱した。エポレーターでポリマー濃度が50%程度になるまで濃縮した後、ポリマー溶液を大過剰のメタノール溶液に加え、沈殿物を回収した。得られた沈殿物を真空乾燥機中で80℃8時間乾燥させて、ポリマーを得た。得られたポリマーをベンジルアルコールに溶解し、濃度既知の水酸化カリウム溶液により滴定したところ、グラフト鎖末端のカルボキシル基濃度は $1.12 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であることがわかった。

[0068] (参考例7)

50gの“セルム”（登録商標）スーパーポリマーSH2400Pを500mlのトルエン溶液に溶解し、無水コハク酸を2.0g加え、窒素フロー下90℃で6時間加熱した。エポレーターでポリマー濃度が50%程度になるまで濃縮した後、ポリマー溶液を大過剰のメタノール溶液に加え、沈殿物を回収した。得られた沈殿物を真空乾燥機中で80℃8時間乾燥させて、ポリマーを得た。得られたポリマーをベンジルアルコールに溶解し、濃度既知の水酸化カリウム溶液により滴定したところ、グラフト鎖末端のカルボキシル基濃度は $3.76 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であることがわかった。

[0069] (参考例8)

α -シクロデキストリン1.0gおよび数平均分子量20,000の末端アミノ基ポリエチレングリコール4.0gを、80℃の蒸留水に溶解させ、水溶液を得た。得られた水溶液を冷蔵庫内で一晩静置した後、凍結乾燥により、得られた白濁溶液から水分を除去し、白色固体を得た。前記白色固体に

、ジイソプロピルエチルアミン0.7 ml、アダマンタン酢酸0.85 g、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール0.6 g、ベンゾトリアゾール-1-イソキサントリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート1.8 gおよびジメチルホルムアミド30 mlを加え、窒素封入下5℃で24時間反応させた。得られた反応溶液にメタノール20 mlを加え、遠心分離を行った。得られた固体をさらにメタノール：ジメチルホルムアミド=20 ml：20 mlの混合溶媒で2回、メタノール60 mlで2回の洗浄および遠心分離操作を行った後、真空乾燥した。得られた固体をジメチルスルホキシド20 mlに溶解し、水200 mlに滴下して沈殿を生じせしめ、遠心分離を行い、上澄みを除去した。さらに、水100 ml、メタノール100 mlでそれぞれ洗浄および遠心分離後、真空乾燥し、両末端をアダマンタン基で封鎖したポリロタキサンを得た。このポリロタキサンは、環状分子であるシクロデキストリンがグラフト鎖により修飾されていない。

[0070] <評価方法>

各実施例および比較例における評価方法を説明する。評価n数は、特に断らない限り、n=5とし、平均値を求めた。

[0071] (1) ポリアミド(A)とポリロタキサン(B)の反応物量

各実施例および比較例により得られたペレットを粉砕機により、粒径100 μm以下に粉砕した。さらに、アセトンを溶媒として用い、ソックスレー抽出を24時間行い、本粉砕物から未反応のポリロタキサン成分を抽出することで、樹脂組成物中の未反応のポリロタキサン含有比率(X)を求めた。さらにこのときの抽出残渣をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した。ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒とし、Shodex HFIP-806M(2本)+HFIP-LGをカラムとして用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定し、得られたチャートの面積比から、該抽出残渣に含まれる未反応のポリアミドの含有比率(Y)、および、ポリアミド(A)とポリロタキサン(B)の反応物の含有比率(Z)の比(Y:Z)を算出した。

そして、このようにして求めた値から、次式（2）により、前記ポリアミド（A）と前記ポリアミド（B）の配合量の合計100重量部に対する反応物の含有比率を得た。

[0072] 反応物の含有比率（重量部）＝ $100 \times (1 - X) \times Z / (Y + Z)$ （2）。

[0073] （2）相分離構造の形態および島相の平均直径

各実施例および比較例により得られたペレットを80℃で12時間減圧乾燥し、射出成形機（住友重機社製SG75H-MIV）を用いて、シリンダ一温度：240℃（比較例9は180℃、比較例10は190℃）、金型温度：80℃の条件で射出成形することにより、厚さ3.2mmのASTM4号ダンベルを作製した。本ダンベル試験片から一部を切り出し、ライカ製ウルトラミクロトム（EM UC7）を用い、ダイヤモンドナイフにより約2mm×約1mmの断面観察用サンプルを作製した。作製したサンプルを、モルホロジーに十分なコントラストが付くよう、リンタングステン酸／オスミウムを用いて染色した後、透過型電子顕微鏡（（株）日立製作所製H-7100）により、加速電圧100kVで、観察用サンプルの断面の相構造を観察した。片方の成分を主成分とする海相の中に、もう片方の成分を主成分とする島相が点在した構造を海島構造とした。また、海島構造の島相の中にさらに粒子状構造を有する構造を海島湖構造とした。

[0074] 前記海島構造を形成しているサンプルにつき、それぞれ島構造の平均直径を以下の方法で求めた。正方形の電子顕微鏡観察写真に島構造が50個以上100個未満存在するよう、倍率を調整した。かかる倍率において、観察像に存在する島構造から無作為に50個の島構造を選択し、それぞれの島構造について長径と短径を測定した。長径と短径の平均値を各島構造の直径とし、測定した全ての島構造の直径の平均値を島構造の平均直径とした。

[0075] （3）靱性（引張破断伸度）

各実施例および比較例により得られたペレットを80℃で12時間減圧乾燥し、射出成形機（住友重機社製SG75H-MIV）を用いて、シリンダ

一温度：240℃（比較例9は180℃、比較例10は190℃）、金型温度：80℃の条件で射出成形することにより、ISO3167に基づいて得られる多目的試験片A型を作製した。この多目的試験片から得られた引張試験片について、ISO527（2012）に準拠して引張試験機テンシロンUTA2.5T（オリエンテック社製）により、クロスヘッド速度100mm/分および1000mmで引張試験を行い、引張破断伸度を測定した。

[0076] （4）剛性（曲げ弾性率）

各実施例および比較例により得られたペレットを80℃で12時間減圧乾燥し、射出成形機（住友重機社製SG75H-MIV）を用いて、シリンダー温度：240℃（比較例9は180℃、比較例10は190℃）、金型温度：80℃の条件で射出成形することにより、ISO3167に基づいて得られる多目的試験片A型を作製した。この多目的試験片から得られた曲げ試験片について、ISO178（2001）に従い、曲げ試験機テンシロンRTA-1T（オリエンテック社製）を用い、クロスヘッド速度2mm/minで曲げ試験を行い、曲げ弾性率を求めた。

[0077] （実施例1～21、比較例1～5、8）

ポリアミド樹脂とポリロタキサン、ポリエチレングリコール、またはグリシジルメタクリレート変性ポリエチレン共重合体を、表1～3に示す組成となるように配合して、プリブレンドし、シリンダー温度：240℃、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。押出機から吐出されたガットをペレタイズしてペレットを得た。得られたペレットを用いて前記方法により評価した結果を表1～3に示す。

[0078] （比較例6）

無水マレイン酸変性ポリプロピレンとポリロタキサンを、表3に示す組成となるように配合して、プリブレンドし、シリンダー温度：180℃、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。押出機から吐出されたガットをペレタイズ

してペレットを得た。得られたペレットを用いて前記方法により評価した結果を表3に示す。

[0079] (比較例7)

ポリ乳酸とポリロタキサンを、表3に示す組成となるように配合して、ブレンドし、シリンダー温度：190℃、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。押出機から吐出されたガットをペレタイズしてペレットを得た。得られたペレットを用いて前記方法により評価した結果を表3に示す。

[0080]

[表1]

【表1】

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	ナイロン6($\eta_r=2.70$)	
									A-1	重量部
ポリアミド	99	95	85	99	95	90	85	100	A-1	重量部
	-	-	-	-	-	-	-	-	A-2	重量部
カルボン酸修飾 ポリタキサン	1	5	15	-	-	-	-	-	B-1	重量部
	-	-	-	-	-	-	-	-	B-2	重量部
	-	-	-	-	-	-	-	-	B-3	重量部
	-	-	-	-	-	-	-	-	B-4	重量部
	-	-	-	-	-	-	-	-	B-5	重量部
	-	-	-	-	-	-	-	-	B-6	重量部
	-	-	-	-	-	-	-	-	B-7	重量部
	-	-	-	-	1	5	10	15	B-8	重量部
ポリタキサン	-	-	-	-	-	-	-	-	C-1	重量部
ポリエチレングリコール	-	-	-	-	-	-	-	-	C-2	重量部
グリンジルメタクリレート変性 ポリエチレン共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	D-1	重量部
無水マレイン酸変性 ポリプロピレン	-	-	-	-	-	-	-	-	D-2	重量部
ポリ乳酸	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリアミド(A)とポリタキサン(B)の反応物	
ポリタキサン(B)の反応物	2	10	16	0	0	0	0	-	重量部	
ポリタキサンの官能基種類	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	なし	なし	なし	なし	-	-	
ポリタキサンの官能基濃度	2.53×10^{-4}	2.53×10^{-4}	2.53×10^{-4}	-	-	-	2.53×10^{-4}	-	mol/g	
相分離構造の形態	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	-	
島相の平均直径	0.42	0.44	0.77	0.56	0.64	0.97	1.23	-	μm	
靱性	13.1	13.7	24.2	11.8	12.2	19.6	28.3	12.9	100mm/minでの引張破断伸び度	
	12.1	11.9	19.2	10.3	11.7	13.4	21.4	5.2	1000mm/minでの引張破断伸び度	
剛性	2.9	2.93	2.63	2.78	2.85	2.72	2.34	2.83	曲げ弾性率	

[0081]

[表2]

【表2】

		比較例2	比較例3	比較例4	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
ポリアミド	A-1	ナイロン6($\eta_r=2.70$)	重量部	95	95	95	95	95	95	95	95
	A-2	ナイロン6(参考例1)	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-1	(参考例2)	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-2	(参考例3)	重量部	-	-	5	15	-	-	-	-
	B-3	(参考例4)	重量部	-	-	-	-	5	10	15	-
	B-4	(参考例5)	重量部	-	-	-	-	-	-	-	5
	B-5	(参考例6)	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-6	(参考例7)	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリロタキサン	B-7	SH3400P	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-8	(参考例8)	重量部	5	-	-	-	-	-	-	-
ポリエチレングリコール	C-1	PEG	重量部	-	5	-	-	-	-	-	-
	C-2	EGMA	重量部	-	-	5	-	-	-	-	-
グリジメタクリレート変性 ポリエチレン共重合体	D-1	P613	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-2	4032D	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリ乳酸			重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリアミド(A)とポリロタキサン(B)の反応物			重量部	0	0	0	12	14	15	18	19
ポリロタキサン(官能基種類)			-	-	-	-	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基
ポリロタキサン(官能基濃度)			mol/g	-	-	-	2.46×10^{-4}	2.51×10^{-4}	2.51×10^{-4}	2.51×10^{-4}	5.05×10^{-5}
相分離構造の形態			-	-	-	-	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖
	島相の平均直径		μm	2.55	2.34	2.34	0.42	0.34	0.55	0.78	0.36
靱性			%	4.5	13.4	13.4	15.3	17.7	30.5	45.4	18.5
			%	4.2	7.3	8.9	13.5	15.7	26.2	37.5	16.3
剛性			GPa	2.78	2.65	2.55	2.91	2.89	2.61	2.44	2.91

[0082]

[表3]

【表3】

	実施例16		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	A-1	A-2	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	C-1
ポリアミド	ナイロン6 ($\eta_r=2.70$)	ナイロン6 (参考例1)	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	SH3400P	参考例8	PEG
カルボン酸修飾 ポリロタキサン	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	95	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
ポリロタキサン	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	85	-	-	-	15	-	1	-	-	-	-
ポリエチレングリコール	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	99	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
グリンジルメタクリレート変性 ポリエチレン共重合体	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
無水マレイン酸変性 ポリアビレン	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	1.12 x 10 ⁻⁵	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリ乳酸	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリアミド(A)とポリロタキサン(B)の反応物	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基
ポリアミド(A)の官能基濃度	mol/g	mol/g	mol/g	mol/g	mol/g	mol/g	mol/g	mol/g	mol/g	mol/g	mol/g
	1.12 x 10 ⁻⁵	1.12 x 10 ⁻⁵	1.12 x 10 ⁻⁵	3.76 x 10 ⁻⁴	3.76 x 10 ⁻⁴	2.46 x 10 ⁻⁴	5.05 x 10 ⁻⁵	-	-	2.46 x 10 ⁻⁴	2.53 x 10 ⁻⁴
相分離構造の形態	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖	海島湖
島相の平均直径	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm
	1.5	1.5	1.9	0.36	0.38	0.29	0.22	-	2.1	1.3	11.63
靱性	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度	100mm/minでの引張破断伸度
剛性	GPa	GPa	GPa	GPa	GPa	GPa	GPa	GPa	GPa	GPa	GPa
	2.74	2.74	2.37	2.92	2.9	2.85	2.91	2.89	1.1	3.5	1.87

[0083] 実施例 1～21 と比較例 1～5、8 の比較から、環状分子がグラフト鎖で修飾されたポリロタキサンを配合した場合は、ポリロタキサンを配合しなかった場合または環状分子がグラフト鎖で修飾されていないポリロタキサンを配合した場合と比較し、靱性および剛性のバランスに優れることがわかる。さらに、実施例 1～4 と実施例 5～8 の比較から、ポリアミドにグラフト鎖末端をカルボン酸修飾したポリロタキサンを特定量配合することにより、修飾されていないポリロタキサンを配合した場合と比較してさらに靱性および剛性とも優れていることがわかる。

一方、環状分子がグラフト鎖で修飾されていないポリロタキサンまたは PEG を配合した場合には靱性が低下し、EGMA を配合した場合には靱性は改善するものの剛性は低下することがわかる。また、ポリアミドにかえて無水マレイン酸変性ポリプロピレンやポリ乳酸を配合した場合には、剛性または靱性が低下することが分かる。なお、実施例 1～4 は海島湖構造を形成していたのに対し、実施例 5～8、比較例 6、7 では湖構造は確認できず、海島構造であった。

[0084] さらに実施例 9～14 から、ポリロタキサンの直鎖分子量および全体分子量によらず、同様の効果が得られることが分かる。

[0085] また、実施例 2、9、12、15、16、19 から、グラフト鎖末端の官能基濃度が $2 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 以上 $5 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下、より好ましくは $3 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 以上 $1 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下であるポリロタキサンを配合することにより、剛性と靱性のバランスがより向上することがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともポリアミド (A)、および、グラフト鎖により環状分子が修飾されたポリロタキサン (B) を配合してなる樹脂組成物であって、前記ポリアミド (A) と前記ポリロタキサン (B) の合計 100 重量部に対して、前記ポリアミド (A) を 80 重量部以上 99.9 重量部以下、前記ポリロタキサン (B) を 0.1 重量部以上 20 重量部以下配合してなる樹脂組成物。
- [請求項2] 前記グラフト鎖が、カルボキシル基、イソシアネート基、グリシジル基およびアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基を末端に有するグラフト鎖である請求項 1 に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリアミド (A) と前記ポリロタキサン (B) との反応物を、前記ポリアミド (A) と前記ポリアミド (B) の配合量の合計 100 重量部に対して、3 重量部以上 25 重量部以下含有する請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリロタキサン (B) のグラフト鎖末端の官能基濃度が $2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 以上 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下である請求項 2 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ポリアミド (A) を主成分とする海相および前記ポリロタキサン (B) を主成分とする島相からなる海島構造を有し、該島相の中にさらに前記ポリアミド (A) および/または前記ポリアミド (A) とポリロタキサン (B) の反応物を主成分とする湖相を有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記島相の平均直径が $10 \mu\text{m}$ 以下である請求項 5 に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物からなる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/061798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L77/00(2006.01)i, C08L71/00(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)
C08L

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-84414 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 12 May 2014 (12.05.2014), claims; paragraphs [0056], [0059] (Family: none)	1, 2, 4, 7
A	WO 2015/041322 A1 (The University of Tokyo), 26 March 2015 (26.03.2015), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2008-45055 A (The University of Tokyo), 28 February 2008 (28.02.2008), claims & WO 2008/020618 A1	1-7

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 17 May 2016 (17.05.16)	Date of mailing of the international search report 05 July 2016 (05.07.16)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061798

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 5804222 B1 (Toray Industries, Inc.), 04 November 2015 (04.11.2015), claims & WO 2015/129513 A1 & TW 201546164 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L77/00(2006.01)i, C08L71/00(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. C08L		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CApplus/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
X	JP 2014-84414 A (大阪瓦斯株式会社) 2014. 05. 12, 特許請求の範囲、 [0056][0059] (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7
A	WO 2015/041322 A1 (国立大学法人東京大学) 2015. 03. 26, 請求の範 囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-45055 A (国立大学法人東京大学) 2008. 02. 28, 特許請求の 範囲 & WO 2008/020618 A1	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 17. 05. 2016	国際調査報告の発送日 05. 07. 2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 渡辺 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9279

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
PA	JP 5804222 B1 (東レ株式会社) 2015. 11. 04, 特許請求の範囲 & WO 2015/129513 A1 & TW 201546164 A	1 - 7