

(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
2022年2月24日(24.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/038865 A1

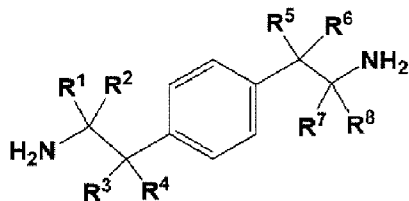
- (51) 国際特許分類:
C08G 69/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/021855
- (22) 国際出願日: 2021年6月9日(09.06.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-139070 2020年8月20日(20.08.2020) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大塚 浩介(OTSUKA Kosuke); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 岡島 裕矢(OKAJIMA Yuya); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂



(57) Abstract: Provided is a polyamide resin which has a high glass transition temperature and a low water absorption rate, and from which a molded article that exhibits less deformation after water absorption is obtained. A polyamide resin comprising a structural unit derived from a diamine and a structural unit derived from a dicarboxylic acid, wherein more than 30 mol% of the structural unit derived from a diamine is derived from a diamine represented by the following formula, and more than 30 mol% of the structural unit derived from a dicarboxylic acid is derived from an aromatic dicarboxylic acid.

(57) 要約: ガラス転移温度が高く、かつ、吸水率が低く、さらに、吸水後の成形品の変形が小さいポリアミド樹脂の提供。ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、下の式で表されるジアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸に由来する、ポリアミド樹脂。

WO 2022/038865 A1

明 細 書

発明の名称：ポリアミド樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド樹脂に関する。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、その優れた加工性、耐久性、耐熱性、ガスバリア性、耐薬品性等の観点から、各種工業材料として幅広く用いられている。

そのようなポリアミド樹脂としては、古くから、ポリアミド6やポリアミド66に代表される脂肪族ポリアミド樹脂が用いられてきた。さらに、ポリアミド樹脂の原料に芳香族ジカルボン酸および／または芳香族ジアミンを用いた芳香族ポリアミド樹脂も用いられるようになってきている。このような芳香族ポリアミド樹脂は、例えば、特許文献1、2等に記載がある。

また、近年、非晶性のポリアミド樹脂も合成され、その研究が進められている。非晶性ポリアミド樹脂は透明性が高く、その特徴をいかして、各種の包装容器や、スイッチカバー、レンズ用やメガネフレームなど、生活用品から、工業製品、意匠性の要求される用途に至るまで広く使用され始めている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭62-054725号公報

特許文献2：特開平08-003312号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述のとおり、ポリアミド樹脂は、幅広く様々な分野で用いられている。

ここで、ポリアミド樹脂は、用途にもよるが、ガラス転移温度が高く、かつ、低吸水性であることが求められることが多い。特に、非晶性ポリアミド樹脂は、明確な融点を持たないことから、ガラス転移温度が低くなると成形

品の形状が保持できなくなってしまうため、高いガラス転移温度に対する要求が高い。また、ポリアミド樹脂は、低吸水率であることに加え、吸水後の成形品の変形が小さいものにする 것도課題となっている。

本発明はかかる課題を解決することを目的とするものであって、ガラス転移温度が高く、かつ、吸水率が低く、さらに、吸水後の成形品の変形が小さいポリアミド樹脂を提供することを目的とする。

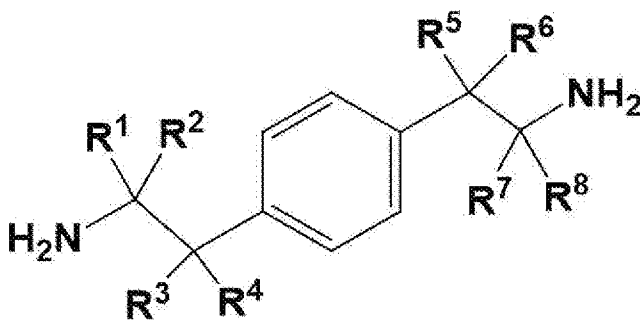
課題を解決するための手段

[0005] 上記課題のもと、少なくとも、後述する所定のジアミンと芳香族ジカルボン酸を原料モノマーとして用い、その割合を調整することにより、上記課題は解決された。

具体的には、下記手段により、上記課題は解決された。

<1>ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1)で表されるジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸に由来する、ポリアミド樹脂。

[化1]



(式(1)中、R¹~R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~5の脂肪族基を表し、R¹~R⁴の少なくとも1つおよびR⁵~R⁸の少なくとも1つは炭素数1~5の脂肪族基である。)

<2>前記芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が、イソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸から選択される芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、<1>に記載のポリアミド樹脂。

<3>前記芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が、イソフタ

ル酸由来の構成単位である、＜1＞に記載のポリアミド樹脂。

＜4＞前記ジカルボン酸由来の構成単位の55モル%以上が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂。

＜5＞前記ジカルボン酸由来の構成単位の90モル%以上が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂。

＜6＞前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式（1）で表されるジアミンに由来し、70モル%～0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来する、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂。

＜7＞式（1）中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂。

＜8＞式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、水素原子であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、メチル基である、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂。

＜9＞前記ポリアミド樹脂の示差走査熱量測定に従ったガラス転移温度が90℃以上である、＜1＞～＜8＞のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂。

＜10＞前記ポリアミド樹脂は非晶性ポリアミド樹脂である、＜1＞～＜9＞のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂。

発明の効果

[0006] 本発明により、ガラス転移温度が高く、かつ、吸水率が低く、さらに、吸水後の成形品の変形が小さいポリアミド樹脂を提供可能になった。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という）について詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

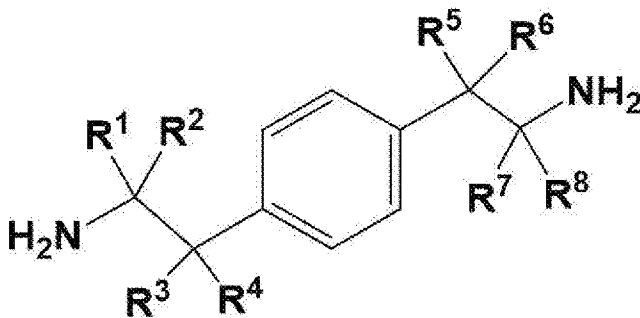
なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値お

よび上限値として含む意味で使用される。

本明細書において、各種物性値および特性値は、特に述べない限り、23℃におけるものとする。

[0008] 本実施形態のポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1)で表されるジアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸に由来する、ポリアミド樹脂であることを特徴とする。

[化2]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~5の脂肪族基を表し、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つおよび $R^5 \sim R^8$ の少なくとも1つは炭素数1~5の脂肪族基である。)

このような構成とすることにより、ガラス転移温度が高く、吸水率が低いポリアミド樹脂が得られる。さらに、吸水後の変形が小さいポリアミド樹脂が得られる。また、本実施形態のポリアミド樹脂は、通常、非晶性ポリアミド樹脂であることから、透明性が求められる用途に好ましく用いられる。

[0009] <ジアミン由来の構成単位>

本実施形態において、ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1)で表されるジアミンに由来する。本実施形態において、ジアミン由来の構成単位における式(1)で表されるジアミン由来の構成単位の割合は、30モル%超であり、35モル%以上であることが好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られるポリアミド樹脂の吸水率を低くできる傾向にある。本実施形態において、ジアミン由来の構成単位における式(1)で表され

る化合物由来の構成単位の割合は、100モル%以下である。

本実施形態において、ジアミン由来の構成単位における式(1)で表されるジアミンは1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0010] 次に、式(1)で表されるジアミンについて説明する。本実施形態において、式(1)で表されるジアミンにおいては、p-ベンゼンジエタンアミンのエチレン鎖の部分に炭素数1~5の脂肪族基が少なくとも1つ置換している。このような脂肪族基を有することにより、分子鎖中のアミド基の間の距離を大きく変えることなく、体積当たりのアミド基の濃度が下がり、高いTgや高い剛性を有する一方で、吸水率を低くすることができると推測される。

[0011] 式(1)中、R¹~R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~5の脂肪族基を表し、R¹~R⁴の少なくとも1つおよびR⁵~R⁸の少なくとも1つは炭素数1~5の脂肪族基である。炭素数1~5の脂肪族基は、炭素数1~3の脂肪族基であることが好ましく、炭素数1または2の脂肪族基であることがより好ましい。脂肪族基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が例示され、アルキル基が好ましく、直鎖アルキル基がより好ましい。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基が挙げられ、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

式(1)において、R¹~R⁴の少なくとも2つおよびR⁵~R⁸の少なくとも2つは炭素数1~5の脂肪族基であることが好ましく、R¹~R⁴の2つおよびR⁵~R⁸の2つが炭素数1~5の脂肪族基であることがより好ましい。

また、式(1)において、R¹~R⁸は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表すことが好ましい。より好ましくは、R¹および/またはR²、ならびに、R⁷および/またはR⁸は、水素原子であり、R¹、R²、R⁷およびR⁸のうち、水素原子でないものは、メチル基であり、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、水素原子またはメチル基(好ましくはメチル基)である。さらに好ま

しくは、 R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、水素原子であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子またはメチル基（好ましくはメチル基）である。このような化合物を用いることで、式（1）で表されるジアミンにおけるアミノ基の反応性が高くなり、それによって重合が進行しやすくなり、生産性が高くなる傾向にある。

[0012] さらにまた、本実施形態においては、式（1）において、 R^1 ～ R^4 の少なくとも2つ（好ましくは2つ）および R^5 ～ R^8 の少なくとも2つ（好ましくは2つ）が炭素数1～5の脂肪族基である化合物（化合物1-1）と、式（1）において、 R^1 ～ R^4 の1つおよび R^5 ～ R^8 の1つが炭素数1～5の脂肪族基である化合物（化合物1-2）との混合物であってもよい。混合物の場合、前記化合物1-1と化合物1-2の質量比率は、1：0.1～1であることが好ましい。

[0013] 本実施形態においては、ジアミン由来の構成単位は、式（1）で表されるジアミンに由来する構成単位以外の他の構成単位を含んでいてもよい。このような他の構成単位としては、p-ベンゼンジエタンアミン、m-ベンゼンジエタンアミン、o-ベンゼンジエタンアミン、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよびベンゼンジエタンアミンおよび式（1）で表されるジアミン以外の他の芳香族ジアミン由来の構成単位が例示され、高剛性および難燃性の観点から、p-ベンゼンジエタンアミンが好ましい。

[0014] 脂肪族ジアミンとしては、公知の脂肪族ジアミンを広く採用でき、炭素数が6～12の脂肪族ジアミンが好ましく、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミンの直鎖状脂肪族ジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、4-メチル-1,8-オクタンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1,7-ヘプタンジアミンなどの分岐鎖状

脂肪族ジアミンが例示される。

脂環式ジアミンとしては、公知の脂環式ジアミンを広く採用でき、1, 2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、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、イソホロンジアミン、4, 4'-チオビス(シクロヘキサン-1-アミン)、4, 4'-チオビス(シクロヘキサン-1-アミン)等が例示される。

他の芳香族ジアミンについては、国際公開第2017/126409号の段落0052の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0015] 本実施形態においては、ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式(1)で表されるジアミンに由来し、70モル%~0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来することが好ましく、ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式(1)で表されるジアミンに由来し、70モル%~0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、ジアミン由来の構成単位の90モル%以上(好ましくは95モル%以上、より好ましくは99モル%以上、また、好ましくは100モル%以下)が式(1)で表されるジアミンまたはp-ベンゼンジエタンアミンに由来することがより好ましい。このような構成とすることにより、低吸水性と、高いT_gおよび高い剛性をバランスよく、より向上させることができる。

[0016] 本実施形態のポリアミド樹脂は、他のジアミン由来の構成単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0017] <ジカルボン酸由来の構成単位>

本実施形態のポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸に由来する。芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を含むことにより、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られる傾向にある。

本実施形態において、ジカルボン酸由来の構成単位における芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合は、30モル%超であり、40モル%以上であることが好ましく、45モル%以上であることがより好ましく、55モル%

以上であることがさらに好ましく、60モル%超であることが一層好ましく、80モル%以上であることがより一層好ましく、90モル%以上であることがさらに一層好ましく、95モル%以上であることが特に一層好ましく、99モル%以上であることがより特に一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、高温成形したときの強度が向上する傾向にある。本実施形態において、ジカルボン酸由来の構成単位における芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合の上限は、100モル%以下である。

[0018] 本実施形態における芳香族ジカルボン酸の好ましい一例は、フェニレンジカルボン酸である。

本実施形態における芳香族ジカルボン酸の好ましい他の一例は、式(F C)で表される芳香族ジカルボン酸である。

式(F C)



(式(F C)中、mは0、1または2を示す。)

[0019] mは、0または1が好ましく、0がさらに好ましい。

[0020] 式(F C)において、芳香環構造は、芳香環を含む構造であり、芳香環のみからなる構造、または、芳香環とその置換基のみからなる構造であることが好ましく、芳香環のみからなる構造がより好ましい。芳香環が有していてもよい置換基は、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン原子が例示される。

芳香環構造は、単環または縮合環のいずれであってもよく、単環が好ましい。また、芳香環を構成する炭素数も特に定めるものではないが、6～15員環が好ましい。

前記芳香環構造は、より具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、置換基を有するベンゼン環、置換基を有するナフタレン環が好ましく、ベンゼン環、または、置換基を有するベンゼン環がより好ましく、ベンゼン環がさらに好ましい。

[0021] より具体的には、本実施形態において、芳香族ジカルボン酸としては、イ

ソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸、フェニレン二酢酸（*o*-フェニレン二酢酸、*p*-フェニレン二酢酸、*m*-フェニレン二酢酸）、ナフタレンジカルボン酸（1, 2-ナフタレンジカルボン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸および2, 7-ナフタレンジカルボン酸）が例示される。

この中でも、イソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸（好ましくは*p*-フェニレン二酢酸）から選択されることが好ましく、イソフタル酸およびフェニレン二酢酸がより好ましく、イソフタル酸がさらに好ましい。イソフタル酸を用いることにより、サイクリックモノマーがより形成されにくくなり、アウトガスの発生量が減少する傾向にある。アウトガスの発生量が減少することで、射出成形時の金型汚れが減少し、金型の清掃頻度が減少して生産性が向上する傾向にある。

本実施形態のポリアミド樹脂において、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位中のイソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸から選択される芳香族ジカルボン酸（好ましくはイソフタル酸）由来の構成単位の割合は、30モル%超であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましく、45モル%以上であることがさらに好ましく、55モル%以上であることが一層好ましく、60モル%超であることがより一層好ましく、80モル%以上であることがさらに一層好ましく、90モル%以上であることが特に一層好ましく、95モル%以上であることがより特に一層好ましく、99モル%以上であることが最も好ましい。上限は、100モル%以下である。

[0022] 本実施形態のポリアミド樹脂は、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位以外のジカルボン酸由来の構成単位を含んでいてもよい。芳香族ジカルボン酸由来の構成単位以外のジカルボン酸由来の構成単位を構成するジカルボン酸と

しては、脂肪族ジカルボン酸が例示される。脂肪族カルボン酸の炭素数は、2～20が例示され、4～18が好ましく、8～14がより好ましい。前記脂肪族ジカルボン酸としては、具体的には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、およびドデカン二酸が例示され、セバシン酸およびドデカン二酸が好ましく、ドデカン二酸がさらに好ましい。

[0023] 本実施形態のポリアミド樹脂が、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を含む場合、その割合は、全ジカルボン酸由来の構成単位の60モル%以下であることが好ましく、55モル%以下であることがより好ましく、45モル%以下であることがさらに好ましく、40モル%以下であることが一層好ましく、20モル%以下であることがより一層好ましく、10モル%以下であることがさらに一層好ましい。本実施形態のポリアミド樹脂が、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を含む場合、その割合の下限は、5モル%超であることが挙げられる。

また、本実施形態のポリアミド樹脂は、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を実質的に含まない構成とすることができる。実質的に含まないとは、ジカルボン酸由来の構成単位中、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位の割合が、5モル%以下であることをいい、3モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがさらに好ましい。

脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位は1種のみ含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。

[0024] 本実施形態のポリアミド樹脂の具体例としては、以下のものが挙げられる。本実施形態のポリアミド樹脂が以下のものに限定されるものでないことは言うまでもない。

(1) ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式(1)で表されるジアミンに由来し、70モル%～0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸(好ましくはイソフタル酸)に由来する、ポリアミド樹脂

(2) ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1)で表されるジアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が芳香族ジカルボン酸(好ましくはイソフタル酸)に由来し、70モル%~0モル%が脂肪族ジカルボン酸(好ましくはドデカン二酸)に由来する、ポリアミド樹脂。

(3) ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式(1)で表されるジアミンに由来し、70モル%~0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が芳香族ジカルボン酸(好ましくはイソフタル酸)に由来し、70モル%~0モル%が脂肪族ジカルボン酸(好ましくはドデカン二酸)に由来する、ポリアミド樹脂。

(4) ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式(1)で表されるジアミンに由来し、70モル%~0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の55モル%~100モル%が芳香族ジカルボン酸(好ましくはイソフタル酸)に由来する、ポリアミド樹脂。

上記(1)~(4)において、式(1)で表されるジアミン由来の構成単位とp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位の合計は100モル%以下であり、95~100モル%であることが好ましく、98~100モル%であることがより好ましい。また、芳香族ジカルボン酸(好ましくはイソフタル酸)由来の構成単位と脂肪族ジカルボン酸(好ましくはドデカン二酸)由来の構成単位の合計は100モル%以下であり、95~100モル%であることが好ましく、98~100モル%であることがより好ましい。

[0025] なお、本実施形態のポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成されるが、ジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位以外の構成単位や、末端基等の他の部位を含みうる。他の構成単位としては、 ϵ -カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタム等のラクタム、11-アミノウンデカン酸、1

2-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸等由来の構成単位が例示できるが、これらに限定されるものではない。さらに、本実施形態のポリアミド樹脂には、合成に用いた添加剤等の微量成分が含まれる場合もあろう。

本実施形態のポリアミド樹脂は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上が、さらに好ましくは90質量%以上が、一層好ましくは95質量%以上が、より一層好ましくは98質量%以上がジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位からなる。

[0026] <ポリアミド樹脂の物性>

次に、本実施形態のポリアミド樹脂の物性について述べる。

本実施形態のポリアミド樹脂は、示差走査熱量測定に従ったガラス転移温度(T_g)が90℃以上であることが好ましく、110℃以上であることがより好ましく、120℃以上であることがさらに好ましく、130℃以上であることが一層好ましく、140℃以上であることがより一層好ましく、145℃以上であることがさらに一層好ましく、148℃以上であることが特に一層好ましい。通常のポリアミド樹脂は、融点を持つ結晶性樹脂であるため、ガラス転移温度が低くても高温環境で成形品の形状が維持できる。しかしながら、非晶性ポリアミド樹脂の場合、明確な融点を持たない為、ガラス転移温度が低くなると高温環境で成形品の形状が保持できなくなってしまう。さらに、ポリアミド樹脂は吸水によってガラス転移温度が下がるため、吸水性が高い非晶性ポリアミド樹脂は高温環境で成形品の形状が保持できなくなってしまう。本実施形態のポリアミド樹脂はガラス転移温度が高く、吸水性が低いため、非晶性ポリアミド樹脂であっても、成形品の保持、特に、吸水後の成形品の形状変化を効果的に抑制できる。前記ガラス転移温度は、また、200℃以下であることが好ましく、180℃以下であることがより好ましく、170℃以下であることがさらに好ましく、160℃以下であることが一層好ましく、155℃以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、熔融時の流動性が高くなり、成形性がより向上する傾向にある。

ガラス転移温度は、後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

[0027] 本実施形態のポリアミド樹脂は、吸水率が低いことが好ましい。吸水率としては、6%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。下限値としては、0%が理想であるが、例えば、1.0%以上、さらには、2.5%以上、3.5%以上であっても、実用上の意義がある。

吸水率は、後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

尚、本実施形態のポリアミド樹脂は、通常、非晶性ポリアミド樹脂である。非晶性ポリアミド樹脂とは、明確な融点を持たないポリアミド樹脂であり、具体的には、結晶融解エンタルピー ΔH_m が5 J/g未満であることをいい、3 J/g以下が好ましく、1 J/g以下がさらに好ましい。結晶融解エンタルピー ΔH_m は、後述する実施例に記載の方法に従う。

[0028] <ポリアミド樹脂の製造方法>

本実施形態のポリアミド樹脂は、好ましくは、触媒としてリン原子含有化合物を用いて溶融重縮合（溶融重合）法、もしくは加圧塩法により製造され、加圧塩法により製造されることがさらに好ましい。溶融重縮合法としては、溶融させた原料ジカルボン酸に原料ジアミンを滴下しつつ加圧下で昇温し、縮合水を除きながら重合させる方法が好ましい。加圧塩法としては、原料ジアミンと原料ジカルボン酸から構成される塩を水の存在下で、加圧下で昇温し、加えた水および縮合水を除きながら溶融状態で重合させる方法が好ましい。

リン原子含有化合物としては、具体的には、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸等のホスフィン酸化合物；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸エチル等の次亜リン酸化合物；ホスホン酸、ホスホン酸ナトリウム、ホスホン酸リチウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸マグネシウム、ホスホン酸カルシウム、フェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム等のホスホン酸化

合物；亜ホスホン酸、亜ホスホン酸ナトリウム、亜ホスホン酸リチウム、亜ホスホン酸カリウム、亜ホスホン酸マグネシウム、亜ホスホン酸カルシウム、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチル等の亜ホスホン酸化合物；亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸リチウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸等の亜リン酸化合物等が挙げられ、ジ亜リン酸ナトリウムとジ亜リン酸カルシウムが好ましく、次亜リン酸カルシウムがさらに好ましい。次亜リン酸カルシウムを用いると得られるポリアミド樹脂の耐熱性がより向上する傾向にある、

これらのリン原子含有化合物は、1種または2種以上を組み合わせることができる。

リン原子含有化合物の添加量は、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が0.001～0.1質量%となる量であることが好ましい。このような範囲にすることでポリアミド樹脂の耐熱性が向上する傾向にある。

[0029] 本実施形態においては、リン原子含有化合物に加えて重合速度調整剤を添加してもよい。重合速度調整剤としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属酢酸塩およびアルカリ土類金属酢酸塩が挙げられ、アルカリ金属酢酸塩が好ましい。

アルカリ金属原子としては、ナトリウム、カリウムおよびリチウムが例示され、ナトリウムが好ましい。アルカリ土類金属原子としては、カルシウムおよびマグネシウムが例示される。

重合速度調整剤の具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウムが挙げ

られる。これらの中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムおよび酢酸カルシウムから選ばれる少なくとも1種が好ましく、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムおよび酢酸カルシウムから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、酢酸ナトリウムがさらに好ましい。

これらの重合速度調整剤は、1種のみ、または、2種以上を組み合わせて用いることができる。

重合速度調整剤の添加量は、原料ジアミンとジカルボン酸の合計量の0.001~0.5質量%であることが好ましい。

[0030] <用途>

本実施形態のポリアミド樹脂は、本実施形態のポリアミド樹脂を含む組成物（以下、「本実施形態の樹脂組成物」ということがある）、さらには、前記組成物を成形してなる成形品として用いることができる。前記組成物は、本実施形態のポリアミド樹脂を1種または2種以上のみ含んでいてもよいし、他の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、本実施形態のポリアミド樹脂以外の他のポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂、充填剤、艶消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。これらの添加剤は、それぞれ、1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

他の成分としては、本実施形態のポリアミド樹脂以外の他のポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂、強化材（充填剤）、耐熱安定剤および耐候安定剤等の酸化防止剤（特に耐熱安定剤）、難燃剤、難燃助剤、離型剤、滴下防止剤、艶消剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。これらの添加剤は、それぞれ、1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

[0031] <<他のポリアミド樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物が含む他のポリアミド樹脂は、脂肪族ポリア

ミド樹脂であっても、半芳香族ポリアミド樹脂であってもよい。

脂肪族ポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド6/66（ポリアミド6成分およびポリアミド66成分からなる共重合体）、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド410、ポリアミド1010、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド9C（1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンからなる混合ジアミンと1,4-シクロヘキサジカルボン酸からなるポリアミド）が例示される。

半芳香族ポリアミド樹脂としては、ポリアミド4T、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミド6T/6I、ポリアミド9T、ポリアミド10T、ポリアミド9N（1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンからなる混合ジアミンと2,6-ナフタレンジカルボン酸からなるポリアミド）などが例示される。

また、半芳香族ポリアミド樹脂としては、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位から構成され、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンの少なくとも一方に由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が、炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来するキシリレンジアミン系ポリアミド樹脂が例示される。具体的には、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合物であるMXD6、メタキシリレンジアミンとアジピン酸とイソフタル酸の重縮合物であるMXD6I、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合物であるMP6、メタキシリレンジアミンとセバシン酸の重縮合物であるMXD10、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンとセバシン酸の重縮合物であるMP10、パラキシリレンジアミンとセバシン酸の重縮合物であるPXD10などが例示される。

さらに、半芳香族ポリアミド樹脂としては、1,9-ノナンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、および、1,10-デカンジアミン

のうち少なくとも1種とテレフタル酸および／またはナフタレンジカルボン酸の重縮合物であるポリアミド樹脂も例示される。特に、1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンとナフタレンジカルボン酸の重縮合物であるポリアミド樹脂が好ましい。

[0032] 本実施形態の樹脂組成物が、他のポリアミド樹脂を含む場合、その含有量は、本実施形態のポリアミド樹脂100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であってもよく、また、100質量部以下であることが好ましく、50質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましい。本実施形態の樹脂組成物は、他のポリアミド樹脂を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0033] <<ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂>>

ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、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、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル樹脂を例示できる。これらのポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂は、それぞれ、1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

[0034] <<酸化防止剤>>

本実施形態の樹脂組成物はさらに、酸化防止剤を含んでいてもよい。酸化防止剤を含むことにより、耐熱性に優れた成形品が得られる。

酸化防止剤としては、有機酸化防止剤を含む態様が例示され、より具体的には一次酸化防止剤と二次酸化防止剤を含む態様が例示される。また、酸化防止剤としては、無機酸化防止剤を含む態様が例示される。さらに、有機酸化防止剤と無機酸化防止剤の両方を含んでいてもよい。

[0035] 一次酸化防止剤は、いわゆるラジカル捕捉剤として働くものであり、例えば、自動酸化で生成する各種ラジカルを捕捉して、ヒドロペルオキシドを生成させる役割を果たす。一次酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤（好ましくはヒンダードフェノール系酸化防止剤）、アミン系酸化防止剤が

例示される。

二次酸化防止剤は、いわゆる過酸化剤分解剤として働くものであり、例えば、発生したヒドロペルオキシドを分解し、安定なアルコール化合物へと変化させる役割を果たす。二次酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤が例示される。

上記一次酸化防止剤と二次酸化防止剤を併用することにより、酸化防止機能が連鎖して作用することになり、より効果的に酸化防止効果を発現させることができる。特に、フェノール系酸化防止剤（好ましくはヒンダードフェノール系酸化防止剤）とリン系酸化防止剤を併用することが好ましい。一次酸化防止剤と二次酸化防止剤を併用するとき、その比率は、1 : 0.1 ~ 1 : 10（質量比）の混合物であることが好ましく、1 : 0.5 ~ 1 : 2の混合物であることがさらに好ましい。

[0036] フェノール系酸化防止剤は、具体的には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であることが好ましい。ここで、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とは、例えば、フェニル基のOH基が結合している炭素原子の両隣の炭素原子の少なくとも一方に、嵩高い置換基を有するヒンダードフェノール構造を有する化合物であり、嵩高い置換基としては、*t*-ブチル基が一般的である。ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、通常、ヒンダード型とレスヒンダード型に区分され、ヒンダード型が好ましい。ヒンダード型は、フェニル基のOH基が結合している炭素原子の両隣の炭素原子それぞれに、嵩高い置換基を有する化合物である。一方、レスヒンダード型とは、フェニル基のOH基が結合している炭素原子の両隣の炭素原子の一方のみに、嵩高い置換基を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤あるいは両端の炭素原子の両方に嵩高い置換基が存在しないヒンダードフェノール系酸化防止剤である。特に本実施形態では、ヒンダードフェノール構造を2~6つ有するヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、ヒンダードフェノール構造を2つ有するヒンダードフェノール系酸化防止剤がより好ましい。

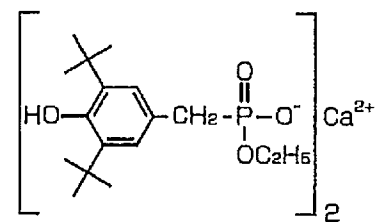
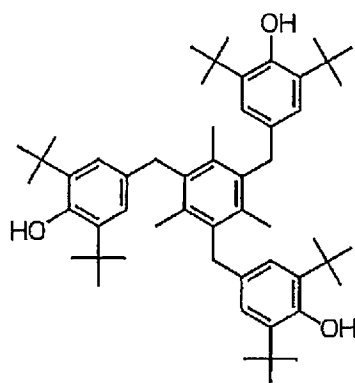
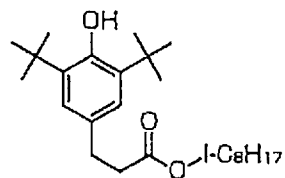
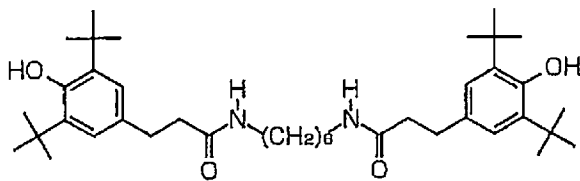
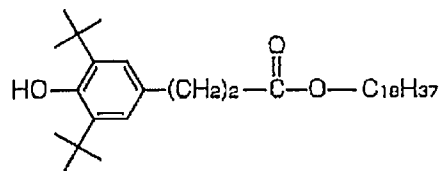
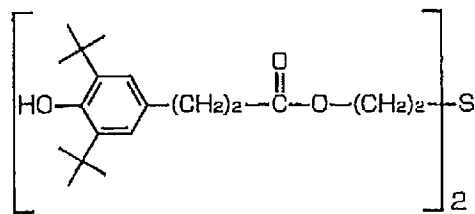
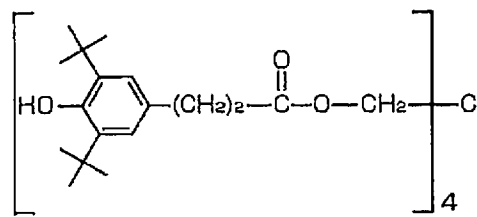
また、本実施形態では、アミド結合を有するヒンダードフェノール系酸化

防止剤が好ましく、アミド結合を有するヒンダード型ヒンダードフェノール系酸化防止剤がより好ましく、2～6つのアミド結合と、2～6つのヒンダード型ヒンダードフェノール構造を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤がより好ましく、2～6つのジ-tert-ブチル-4ヒドロキシフェニルアルキルカルボニルアミド基を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤（アルキル鎖部分の炭素数は1～5が好ましく、2～4がより好ましい）がさらに好ましく、N、N'-ヘキサン-1,6ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)]であることが特に好ましい。

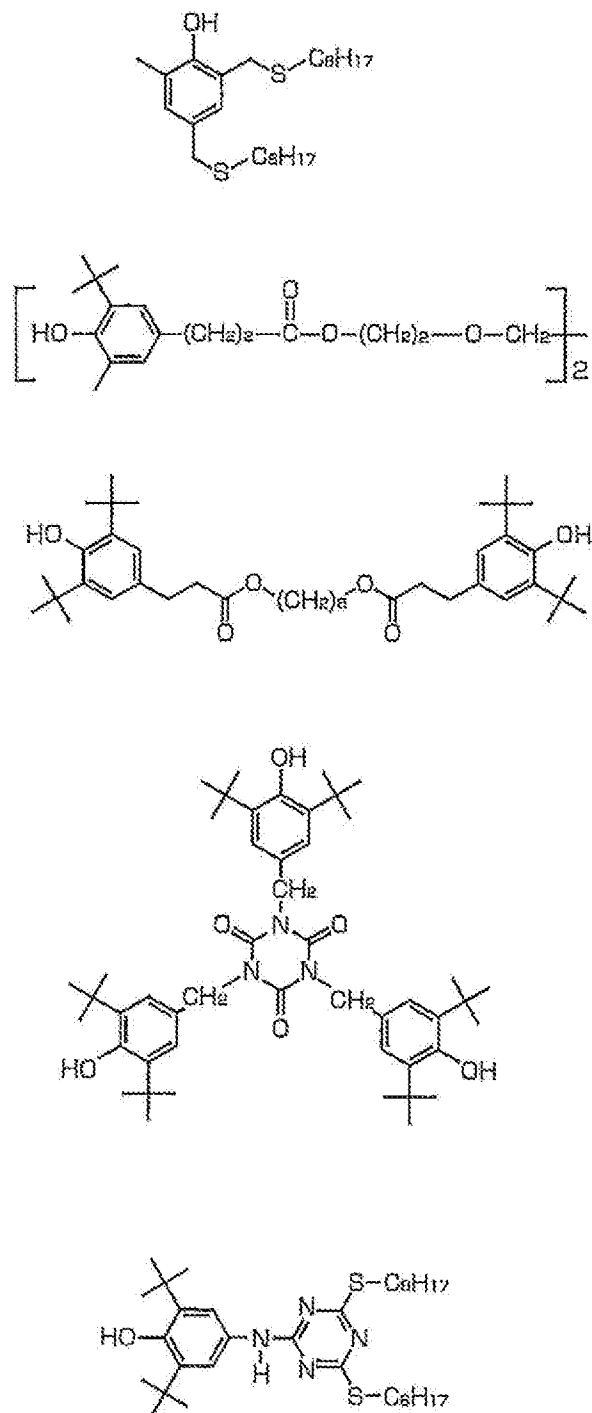
ヒンダード型のヒンダードフェノール系酸化防止剤の市販品としては、BASFから、Irganoxシリーズとして販売されている酸化防止剤やADEKAからアデカスタブシリーズ（例えば、AO-20、AO-50、AO-50F、AO-60、AO-60G、AO-330）として販売されている酸化防止剤が好ましく、Irganox 1098が好ましい。

[0037] 以下に本実施形態で好ましく用いられる酸化防止剤を例示するが、本実施形態がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

[化3]



[化4]



[0038] アミン系酸化防止剤としては、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N, N-ジフェニルエチレンジアミン、N, N-ジフェニルアセトアミジン、N, N-ジフェニルホルムアミジン、N-フェニルピペリジン、ジベンジルエチレンジアミン、トリエタノールアミン、フェノチアジン、N,

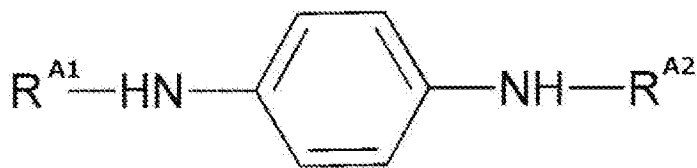
N' - ジー s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン、4, 4' - テトラメチル - ジアミノジフェニルメタン、P, P' - ジオクチル - ジフェニルアミン、N, N' - ビス (1, 4 - ジメチル - ペンチル) - p - フェニレンジアミン、フェニル - α - ナフチルアミン、フェニル - β - ナフチルアミン、4, 4' - ビス (α , α - ジメチル - ベンジル) ジフェニルアミン、p - (p - トルエンスルホニルアミド) ジフェニルアミン、N - フェニル - N' - イソプロピル - p - フェニレンジアミン等のアミン、N - フェニル - N' - (1, 3 - ジメチルブチル) - p - フェニレンジアミン等のアミン類およびその誘導体やアミンとアルデヒドの反応生成物、アミンとケトンの反応生成物等が挙げられる。

本実施形態では特に、芳香環を含むアミン系酸化防止剤が好ましく、ベンゼン環を2つ以上（好ましくは2～5つ）含むアミン系酸化防止剤がより好ましい。

下記式 (A) で表されるアミン系酸化防止剤および式 (B) で表されるアミン系酸化防止剤が好ましい。

式 (A)

[化5]



(式 (A) 中、 R^{A1} および R^{A2} は、それぞれ独立に、炭化水素基である。)

R^{A1} および R^{A2} は、アルキル基またはアリール基であることが好ましく、 R^{A1} および R^{A2} の少なくとも一方がアリール基であることがより好ましい。アルキル基およびアリール基は、置換基を有していてもよい。アリール基はフェニル基およびナフチル基が例示される。

式 (B)

[化6]



(式 (B) 中、 R^{B1} および R^{B2} は、それぞれ独立に、芳香環を含む炭化水素基である。)

R^{B1} および R^{B2} は、芳香環を 2 つ以上含む炭化水素基であることが好ましく、芳香環を 2 つ含む炭化水素基であることがより好ましく、ベンゼン環を 2 つ含む炭化水素基であることがさらに好ましく、2 つのベンゼン環が炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基で連結した炭化水素基であることが一層好ましい。

式 (A) で表されるアミン系酸化防止剤および式 (B) で表されるアミン系酸化防止剤は、分子量が 200 ~ 1200 であることが好ましく、300 ~ 600 であることがより好ましい。

式 (A) で表される酸化防止剤は、活性部位であるアミンが 2 ヶ所あり、本実施形態の効果が効果的に発揮されると考えられる。さらに、本実施形態の趣旨を逸脱しない範囲で、他の化合物が共重合されていてもよい。

[0039] リン系酸化防止剤としては、亜リン酸エステルおよびリン酸エステルが例示され、亜リン酸エステルがより好ましい。

リン系酸化防止剤は、具体的には、例えばリン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガン、ペンタエリスリトール型ホスファイト化合物、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ (トリデシル) ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニル (トリデシル) ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリ (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ホスファイト、トリス (ブトキシエチル) ホスファイト、4, 4'-ブチリデンービス (3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-テトラトリデシル) ジホスファイト、テトラ (C12~C15 混合アルキル) -4, 4'

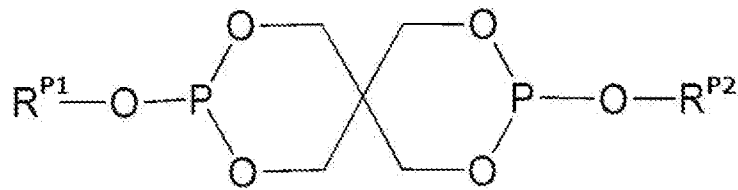
-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、4, 4' -イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェニル)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ビフェニル)ホスファイト、テトラ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4' -ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)ジホスファイト、テトラ(C1~C15混合アルキル)-4, 4' -イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、4, 4' -イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェニル)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、水素化-4, 4' -イソプロピリデンジフェニルポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス(4, 4' -ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル))・1, 6-ヘキサノールジホスファイト、ヘキサトリデシル-1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ジホスファイト、トリス(4, 4' -イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェニル))ホスファイト、トリス(1, 3-ステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2, 2-メチレンビス(3-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4' -ビフェニレンジホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4' -ビフェニレンジホスファイト、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]-ジオキサホスフェピンなどが挙げられる。

[0040] 本実施形態では特に、下記式(P)で表されるリン系酸化防止剤が好まし

い。

式 (P)

[化7]



(式 (P) 中、 R^{P1} および R^{P2} は、それぞれ独立に、炭化水素基である。)

R^{P1} および R^{P2} は、アリアル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。アリアル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、炭化水素基が例示され、アルキル基が好ましい。前記置換基はさらに、炭化水素基等の置換基を有していてもよい。

式 (P) で表される化合物は、分子量が 400~1200 であることが好ましく、500~800 であることがより好ましい。

[0041] 硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス (3-ドデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) 等が挙げられ、例えば、DSTP「ヨシトミ」、DLTP「ヨシトミ」、DLTOIB、DMTP「ヨシトミ」(以上、株式会社エーピーアイコーポレーション製)、Seenox 412S (シプロ化成株式会社製)、Cyanox 1212 (サイアナミド社製)、SUMILIZER TP-D (住友化学株式会社製) 等の市販品を使用することができる (いずれも商品名)。

[0042] 無機系酸化防止剤としては、銅化合物およびハロゲン化アルカリが例示される。

本実施形態で用いられる銅化合物としては、ハロゲン化銅 (例えば、ヨウ化銅、臭化銅、塩化銅) および酢酸銅が例示され、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、酢酸第一銅および酢酸第二銅、塩化第一銅

、塩化第二銅の中から好ましく選択され、ヨウ化銅、酢酸銅および塩化第一銅から選択されることがより好ましい。

[0043] 本実施形態で用いるハロゲン化アルカリとは、アルカリ金属のハロゲン化物をいう。アルカリ金属としては、カリウムおよびナトリウムが好ましく、カリウムがより好ましい。また、ハロゲン原子としては、ヨウ素、臭素、塩素が好ましく、ヨウ素がより好ましい。本実施形態で用いるハロゲン化アルカリの具体例としては、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウムおよび塩化ナトリウムが例示される。

[0044] また、銅化合物とハロゲン化アルカリとは組み合わせて用いることが好ましい。銅化合物と、ハロゲン化アルカリを組み合わせた場合、銅化合物：ハロゲン化アルカリの1：3～1：15（質量比）の混合物であることが好ましく、1：4～1：8の混合物であることがさらに好ましい。

銅化合物と、ハロゲン化アルカリを組み合わせる場合については、特表2013-513681号公報の段落0046～0048の記載も参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0045] また、上記以外の酸化防止剤として、銅錯体とハロゲン含有ホスフェートの混合物を用いることもでき、この銅錯体とハロゲン含有ホスフェートの混合物と上記の酸化防止剤の混合物も用いることができ、特表2019-532168号公報の段落0025～0039に記載の酸化防止剤を採用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0046] また、上記以外の酸化防止剤として多価アルコールも用いることもでき、この多価アルコールと上記の酸化防止剤との混合物も用いることもでき、特表2013-538927号公報の段落0039～0045および特表2014-525506号公報の段落0083～0085に記載の酸化防止剤を採用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0047] また、上記以外の酸化防止剤として金属シアン化物塩も用いることもでき、この金属シアン化物塩と上記の酸化防止剤との混合物も用いることもでき、WO2018/101163号公報の段落0018～0019に記載の酸

化防止剤を採用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0048] 上記の他、酸化防止剤としては、特許6466632号公報の段落0025～0030に記載の酸化防止剤、特開2016-074804号公報の段落0017～0020に記載の酸化防止剤、特開2021-038370号公報の段落0044～0048に記載の酸化防止剤、特開2012-179911号公報の段落0043～0056の記載の酸化防止剤、特開2020-033539号公報の段落0045～0056の記載の酸化防止剤、国際公開第2010/143638号の段落0030～0038に記載の酸化防止剤を採用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0049] 本実施形態の樹脂組成物が酸化防止剤を含む場合、その含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対し、0.01質量部以上であることが好ましく、0.05質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上であることがさらに好ましく、0.2質量部以上であることが一層好ましく、0.4質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、熱老化後の重量平均分子量の保持率が向上し、機械強度の保持率が向上する傾向にある。また、前記含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対し、10.0質量部以下であることが好ましく、5.0質量部以下であることがより好ましく、3.0質量部以下であることがさらに好ましく、2.0質量部以下であることが一層好ましく、1.5質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、成形時のアウトガスが少なくなり、従って金型の汚染が少なくなり、連続生産性が向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、酸化防止剤を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0050] <<難燃剤>>

本実施形態の樹脂組成物は、難燃剤を含んでもよい。難燃剤を含むことにより、難燃性を向上させることができる。

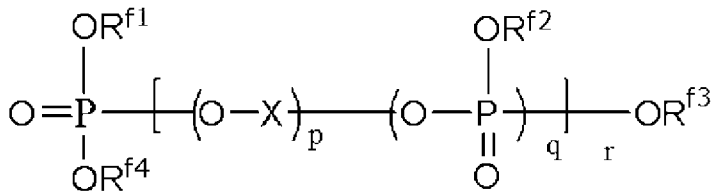
難燃剤としては、リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、有機金属塩系難燃剤が例示され、リン系難燃剤およびハロゲン系難燃剤が好ましく、リン系難燃剤がより好ましい。

[0051] リン系難燃剤としては、例えば、エチルホスフィン酸金属塩、ジエチルホスフィン酸金属塩、ポリリン酸メラミン、縮合リン酸エステル、ホスファゼン化合物等が挙げられ、中でも、縮合リン酸エステルまたはホスファゼンが好ましい。また、成形時のガスやモールドデポジットの発生、難燃剤のブリードアウトを抑制するために、リン系難燃剤との相溶性に優れる熱可塑性樹脂を配合してもよい。このような熱可塑性樹脂としては、好ましくは、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂である。

[0052] 縮合リン酸エステルは、下記の式（F P 1）で表される化合物が好ましい。

式（F P 1）

[化8]



（式（F P 1）中、R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}およびR^{f4}は、それぞれ独立して水素原子または有機基を表す。ただし、R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}およびR^{f4}が全て水素原子の場合を除く。Xは2価の有機基を表し、pは0または1であり、qは1以上の整数、rは0または1以上の整数を表す。）

[0053] 上記式（F P 1）において、有機基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基が挙げられる。また、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アリール基等の置換基を有していてもよい。またこれらの置換基を組み合わせた基、あるいはこれらの置換基を酸素原子、イオウ原子、窒素原子などにより結合して組み合わせた基などでもよい。また2価の有機基とは、上記の有機基から炭素原子1個を除いてできる2価以上の基をいう。例えば

、アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基、ビスフェノール類から誘導されるような多核フェニレン基などが挙げられる。これらの各基の式量は15～300であることが好ましく、15～200であることがより好ましく、15～100であることがさらに好ましい。

[0054] 上記式(FP1)で示される縮合リン酸エステル具体例としては、例えば、トリメチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリクレジルフェニルフォスフェート、オクチルジフェニルフォスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリス(クロルエチル)ホスフェート、トリス(ジクロルプロピル)ホスフェート、トリス(クロルプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジブromoプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジブromoプロピル)-2,3-ジクロルフォスフェート、ビス(クロルプロピル)モノオクチルフォスフェート、ビスフェノールAテトラフェニルフォスフェート、ビスフェノールAテトラクレジルジフォスフェート、ビスフェノールAテトラキシリルジフォスフェート、ヒドロキノンテトラフェニルジフォスフェート、ヒドロキノンテトラクレジルフォスフェート、ヒドロキノンテトラキシリルジフォスフェート等の種々のものが例示される。

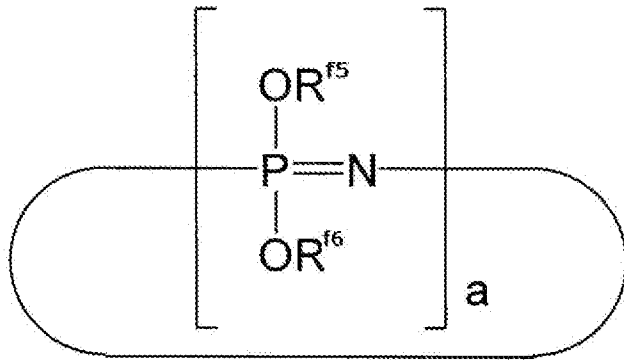
また、市販の縮合リン酸エステルとしては、例えば、大八化学工業(株)より「CR733S」(レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート))、「CR741」(ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート))、「PX-200」(レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート))、旭電化工業(株)より「アデカスタブFP-700」(2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン・トリクロロホスフィンオキシド重縮合物(重合度1~3)のフェノール縮合物)といった商品名で販売されており、容易に入手可能である。

[0055] 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であり、好ましくは、式(FP2)で表される環状ホスファゼン化合物、式(F

P 3) で表される鎖状ホスファゼン化合物、ならびに、式 (F P 2) および式 (F P 3) からなる群より選択される少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が架橋基によって架橋されてなる架橋ホスファゼン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物である。

[0056] 式 (F P 2)

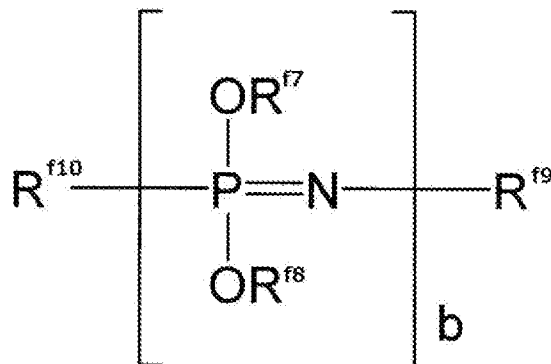
[化9]



(式 (F P 2) 中、a は 3 ~ 25 の整数であり、 R^{f5} および R^{f6} は、同一または異なっていてもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリロキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アリール基またはアルキルアリール基を表す。)

[0057] 式 (F P 3)

[化10]



(式 (F P 3) 中、b は 3 ~ 10000 の整数であり、 R^{f7} および R^{f8} は、同一または異なっていてもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリロキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アリール基またはアルキルアリール基を表す。)

R^{f9} は、 $-N=P(OR^{f7})_3$ 基、 $-N=P(OR^{f8})_3$ 基、 $-N=P(O)OR^{f7}$ 基、 $-N=P(O)OR^{f8}$ 基から選ばれる少なくとも1種を表し、 R^{f10} は、 $-P(OR^{f7})_4$ 基、 $-P(OR^{f8})_4$ 基、 $-P(O)(OR^{f7})_2$ 基、 $-P(O)(OR^{f8})_2$ 基から選ばれる少なくとも1種を示す。

- [0058] 式(FP2)および式(FP3)中、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~4のアルキル基が特に好ましい。
- [0059] シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5~14のシクロアルキル基が挙げられ、炭素数5~8のシクロアルキル基が好ましい。
- [0060] アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等の炭素数2~8のアルケニル基が挙げられる。シクロアルケニル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5~12のシクロアルケニル基が挙げられる。
- [0061] アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基等の炭素数2~8のアルキニル基やエチニルベンゼン基等のアリール基を置換基として有するアルキニル基等も挙げられる。
- [0062] アリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル(即ち、トリル)基、ジメチルフェニル(即ち、キシリル)基、トリメチルフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~20のアリール基が挙げられるが、なかでも炭素数6~10のアリール基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。
- [0063] アルキルアリール基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数6~20のアラルキル基が挙げられるが、なかでも炭素数7~10のアラルキル基が好ましく、ベンジル基が特に好ましい。

[0064] なかでも、式 (FP2) における R^{f5} および R^{f6} 、式 (FP3) における R^{f7} および R^{f8} が、アリール基、アリールアルキル基であるものが好ましく、アリール基であることがより好ましく、フェニル基であることがさらに好ましい。このような芳香族ホスファゼンを用いることで、得られる樹脂組成物の熱安定性を効果的に高めることができる。

[0065] 式 (FP2) および式 (FP3) で表される環状および／または鎖状ホスファゼン化合物としては、例えば、フェノキシホスファゼン、*o*-トリルオキシホスファゼン、*m*-トリルオキシホスファゼン、*p*-トリルオキシホスファゼン等の(ポリ)トリルオキシホスファゼン、*o*、*m*-キシリルオキシホスファゼン、*o*、*p*-キシリルオキシホスファゼン、*m*、*p*-キシリルオキシホスファゼン等の(ポリ)キシリルオキシホスファゼン、*o*、*m*、*p*-トリメチルフェニルオキシホスファゼン、フェノキシ*o*-トリルオキシホスファゼン、フェノキシ*m*-トリルオキシホスファゼン、フェノキシ*p*-トリルオキシホスファゼン等の(ポリ)フェノキシトリルオキシホスファゼン、フェノキシ*o*、*m*-キシリルオキシホスファゼン、フェノキシ*o*、*p*-キシリルオキシホスファゼン、フェノキシ*m*、*p*-キシリルオキシホスファゼン等(ポリ)フェノキシトリルオキシキシリルオキシホスファゼン、フェノキシ*o*、*m*、*p*-トリメチルフェニルオキシホスファゼン等が例示でき、好ましくは環状および／または鎖状フェノキシホスファゼン等である。

[0066] 式 (FP2) で表される環状ホスファゼン化合物としては、 R^{f5} および R^{f6} がフェニル基である環状フェノキシホスファゼンが特に好ましい。このような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。また、前記環状フェノキシホスファゼン化合物は、式 (F P 2) 中の a が 3 ~ 8 の整数である化合物が好ましく、 a の異なる化合物の混合物であってもよい。

[0067] 上記 a の平均は、3 ~ 5 であることが好ましく、3 ~ 4 であることがより好ましい。また、なかでも、 $a = 3$ のものが 50 質量%以上、 $a = 4$ のものが 10 ~ 40 質量%、 $a = 5$ 以上のものが合わせて 30 質量%以下である化合物の混合物が好ましい。

[0068] 式 (F P 3) で表される鎖状ホスファゼン化合物としては、 R^{f7} および R^{f8} がフェニル基である鎖状フェノキシホスファゼンが特に好ましい。このような鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、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 °C 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。前記直鎖状フェノキシホスファゼン化合物の、式 (F P 3) 中の b は、好ましくは 3 ~ 1000、より好ましくは 3 ~ 100、さらに好ましくは 3 ~ 25 である。

[0069] 架橋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 (すなわち、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。

[0070] また、架橋ホスファゼン化合物としては、式 (F P 3) において R^{f7} 、 R^{f8} がフェニル基である環状フェノキシホスファゼン化合物が上記架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物、または、式 (F P 3) において R^{f7} 、 R^{f8} がフェニル基である鎖状フェノキシホスファゼン化合物が上記架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物が難燃性の点から好ましく、環状フェノキシホスファゼン化合物が上記架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物がより好まし

い。

また、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、式（F P 2）で表される環状ホスファゼン化合物および／または式（F P 3）で表される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、前記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。

[0071] 本実施形態においては、ホスファゼン化合物は、式（F P 2）で表される環状フェノキシホスファゼン化合物、および、上記式（F P 2）で表される環状フェノキシホスファゼン化合物が架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物より成る群から選択される少なくとも1種であることが、樹脂組成物の難燃性および機械的特性の点から好ましい。

ホスファゼン化合物の市販品としては、F P - 1 1 0、伏見製薬社製が例示される。

[0072] ハロゲン系難燃剤は、臭素系難燃剤および塩素系難燃剤が好ましく、臭素系難燃剤がより好ましい。

臭素系難燃剤としては、ヘキサブロモシクロドデカン、デカブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモビスフェノールA、ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、ビス（ペンタブロモフェノキシ）エタン、テトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAカーボネート、エチレン（ビステトラブロモフタル）イミド、エチレンビスペンタブロモジフェニル、トリス（トリブロモフェノキシ）トリアジン、ビス（ジブロモプロピル）テトラブロモビスフェノールA、ビス（ジブロモプロピル）テトラブロモビスフェノールS、臭素化ポリフェニレンエーテル（ポリ（ジ）ブロモフェニレンエーテルなどを含む）、臭素化ポリスチレン（ポリジブロモスチレン、ポリトリブロモスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネート等が例示される。

[0073] 有機金属塩系難燃剤としては、有機アルカリ金属塩化合物、有機アルカリ

土類金属塩化合物が好ましい（以下、アルカリ金属とアルカリ土類金属を「アルカリ（土類）金属」と称する。）。また、有機金属塩系難燃剤としては、スルホン酸金属塩、カルボン酸金属塩、ホウ酸金属塩、リン酸金属塩等が挙げられるが、芳香族ポリカーボネート樹脂へ添加した場合の熱安定性の点からスルホン酸金属塩が好ましく、特にパーフルオロアルカンスルホン酸金属塩が好ましい。

[0074] スルホン酸金属塩としては、スルホン酸リチウム（Li）塩、スルホン酸ナトリウム（Na）塩、スルホン酸カリウム（K）塩、スルホン酸ルビジウム（Rb）塩、スルホン酸セシウム（Cs）塩、スルホン酸マグネシウム（Mg）塩、スルホン酸カルシウム（Ca）塩、スルホン酸ストロンチウム（Sr）塩、スルホン酸バリウム（Ba）塩等が挙げられ、この中でも特に、スルホン酸ナトリウム（Na）塩、スルホン酸カリウム（K）塩が好ましい。

[0075] このような、スルホン酸金属塩としては、例えばジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、（ポリ）スチレンスルホン酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸カリウム、スチレンスルホン酸カリウム、（ポリ）スチレンスルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸カリウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸セシウム、（ポリ）スチレンスルホン酸セシウム、パラトルエンスルホン酸セシウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸セシウム、トリクロロベンゼンスルホン酸セシウム等の芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩化合物、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム等のパーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ金属塩等のパーフルオロアルカンスルホン酸金属塩（アルカンの炭素数は好ましくは2~6）が挙げられる。この中でも特に、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニル

スルホン-3-スルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウムが透明性、難燃性のバランスに優れるため、好ましく、特に、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム等のパーフルオロアルカンスルホン酸金属塩が好ましい。

[0076] 本実施形態の樹脂組成物が難燃剤を含む場合、その含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対し、0.01質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、6質量部以上であることが特に好ましく、7質量部以上であることが一層好ましい。また、前記難燃剤の含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対し、50質量部以下であることがより好ましく、40質量部以下であることがさらに好ましく、35質量部以下であることが特に好ましく、30質量部以下であることが一層好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、難燃剤を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0077] <<難燃助剤>>

本実施形態の樹脂組成物は、また、難燃助剤を配合してもよい。

難燃助剤としては、アンチモン系化合物、錫酸亜鉛、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム、硼酸亜鉛等が挙げられ、アンチモン系化合物、錫酸亜鉛が好ましい。特に、リン系難燃剤を用いる場合は錫酸亜鉛が、ハロゲン系難燃剤を用いる場合はアンチモン系化合物が好ましい。

[0078] 錫酸亜鉛としては、三酸化スズ亜鉛 ($ZnSnO_3$) および六水酸化スズ亜鉛 ($ZnSn(OH)_6$) の少なくともいずれか1種が好ましい。

アンチモン系化合物は、アンチモンを含む化合物であって、難燃性に寄与する化合物である。具体的には、三酸化アンチモン (Sb_2O_3)、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン (Sb_2O_5) 等の酸化アンチモン、アンチモン酸ナ

トリウム、燐酸アンチモンなどが挙げられる。中でも酸化アンチモンが耐湿熱性に優れるため好ましい。さらに好ましくは三酸化アンチモンが用いられる。

[0079] 難燃助剤の含有量については、難燃剤：難燃助剤が1：0.05～2.0（質量比）の割合で用いることが好ましく、1：0.2～1.0の割合で用いることがより好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、難燃助剤を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0080] <<強化材（充填剤）>>

本実施形態の樹脂組成物は、強化材を含んでいてもよく、強化材を樹脂組成物中、5.0～60.0質量%の割合で含むことが好ましい。

本実施形態で用いることができる強化材は、その種類等、特に定めるものではなく、繊維、フィラー、フレーク、ビーズ等のいずれであってもよいが、繊維が好ましい。

[0081] 強化材が繊維である場合、短繊維であってもよいし、長繊維であってもよい。

強化材が短繊維やフィラー、ビーズ等の場合、本実施形態の樹脂組成物は、ペレット、前記ペレットを粉末化したもの、および前記ペレットから成形されるフィルム等が例示される。

強化材が長繊維の場合、強化材は、いわゆる、UD材（Uni-Directional）用の長繊維、織物および編み物等のシート状の長繊維などが例示される。これらの長繊維を用いる場合、本実施形態の樹脂組成物の強化材以外の成分を、前記シート状の長繊維である強化材に含浸させて、シート状の樹脂組成物（例えば、プリプレグ）とすることができる。

[0082] 強化材の原料は、ガラス、炭素（炭素繊維等）、アルミナ、ボロン、セラミック、金属（スチール等）、アスベスト、クレー、ゼオライト、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水

酸化マグネシウム等の無機物、および、植物（ケナフ（Kenaf）、竹等を含む）、アラミド、ポリオキシメチレン、芳香族ポリアミド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、超高分子量ポリエチレン等の有機物などが挙げられ、ガラスが好ましい。

[0083] 本実施形態の樹脂組成物は、強化材として、ガラス繊維を含むことが好ましい。

ガラス繊維は、Aガラス、Cガラス、Eガラス、Rガラス、Dガラス、Mガラス、Sガラスなどのガラス組成から選択され、特に、Eガラス（無アルカリガラス）が好ましい。

ガラス繊維は、長さ方向に直角に切断した断面形状が真円状または多角形状の繊維状の材料をいう。ガラス繊維は、単繊維の数平均繊維径が通常1～25 μm 、好ましくは5～17 μm である。数平均繊維径を1 μm 以上とすることにより、樹脂組成物の成形加工性がより向上する傾向にある。数平均繊維径を25 μm 以下とすることにより、得られる成形体の外観が向上し、補強効果も向上する傾向にある。ガラス繊維は、単繊維または単繊維を複数本撚り合わせたものであってもよい。

ガラス繊維の形態は、単繊維や複数本撚り合わせたものを連続的に巻き取ったガラスローピング、長さ1～10mmに切りそろえたチョップドストランド（すなわち、数平均繊維長1～10mmのガラス繊維）、長さ10～500 μm 程度に粉碎したミルドファイバー（すなわち、数平均繊維長10～500 μm のガラス繊維）などのいずれであってもよいが、長さ1～10mmに切りそろえたチョップドストランドが好ましい。ガラス繊維は、形態が異なるものを併用することもできる。

また、ガラス繊維としては、異形断面形状を有するものも好ましい。この異形断面形状とは、繊維の長さ方向に直角な断面の長径／短径比で示される扁平率が、例えば、1.5～10であり、中でも2.5～10、さらには2.5～8、特に2.5～5であることが好ましい。

[0084] ガラス繊維は、本実施形態の樹脂組成物の特性を大きく損なわない限り、

樹脂成分との親和性を向上させるために、例えば、シラン系化合物、エポキシ系化合物、ウレタン系化合物などで表面処理したもの、酸化処理したものであってもよい。

[0085] 本実施形態に用いる強化材は、導電性を有する強化材であってもよい。具体的には、金属、金属酸化物、導電性炭素化合物および導電性ポリマーが例示され、導電性炭素化合物が好ましい。

金属としては、銅、ニッケル、銀、ステンレスからなるものが例示され、金属フィラーやステンレス繊維、磁性フィラーが好ましい。金属酸化物としては、アルミナ、酸化亜鉛が例示され、アルミナ繊維、酸化亜鉛ナノチューブが好ましい。導電性炭素化合物としては、カーボンブラック、ケッチェンカーボン、グラフェン、黒鉛、フラーレン、カーボンナノコイル、カーボンナノチューブ、カーボンファイバーが好ましく、カーボンナノチューブがより好ましい。

また、金属や金属酸化物、導電性炭素化合物で被覆された繊維なども好ましい。例えば、カーボンでコートされたチタン酸カリウムウイスキー、金属被覆繊維などが例示される。

その他、強化材としては、特開2021-031633号公報の段落0033~0041の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0086] 本実施形態の樹脂組成物は、強化材（好ましくはガラス繊維）を含む場合、その含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることがさらに好ましく、40質量部以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる成形体の機械的強度がより上昇する傾向にある。また、前記強化材（好ましくはガラス繊維）の含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、100質量部以下であることが好ましく、90質量部以下であることがより好ましく、85質量部以下であることがさらに好ましく、80質量部以下であることが一層好ましく、75質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることに

より、成形体外観が向上し、かつ、樹脂組成物の流動性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は強化材（好ましくはガラス繊維）を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0087] <<核剤>>

本実施形態の樹脂組成物は、核剤を含んでいてもよい。核剤を含むことにより、結晶化速度を速くすることができる。

[0088] 核剤は、熔融加工時に未熔融であり、冷却過程において結晶の核となり得るものであれば、特に限定されず、有機核剤でも、無機核剤でもよく、無機核剤であることが好ましい。

無機核剤としては、グラファイト、二硫化モリブデン、硫酸バリウム、タルク、炭酸カルシウム、燐酸ソーダ、マイカおよびカオリンが例示され、タルクおよび炭酸カルシウムから選択される少なくとも1種であることがより好ましく、タルクがさらに好ましい。

有機核剤としては、特に限定されるものではなく、公知の核剤を使用できるが、例えば核剤はジベンジリデンソルビトール系核剤、ノニトール系核剤、リン酸エステル塩系核剤、ロジン系核剤、安息香酸金属塩系核剤等から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

核剤の数平均粒子径は、下限値が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。核剤の数平均粒子径は、上限値が、 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $28\ \mu\text{m}$ 以下であることが一層好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以下であることがより一層好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに一層好ましい。数平均粒子径を $40\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、核剤の配合量に比して、核となる核剤の数が多くなるため、結晶構造がより安定化する傾向にある。

[0089] 本実施形態の樹脂組成物における核剤の含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対し、 0.01 質量部超であり、 0.05 質量部以上であることが

好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.3質量部以上であることがさらに好ましく、0.7質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の結晶状態をより十分に安定させることができる。また、本実施形態の樹脂組成物における核剤の含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対し、10質量部以下であり、5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましく、2質量部以下であってもよい。

本実施形態の樹脂組成物が核剤を含む場合、核剤を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0090] <<離型剤>>

本実施形態の樹脂組成物は、離型剤を含んでいてもよい。

離型剤としては、例えば、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル、数平均分子量200~15,000の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコンオイル、ケトンワックス、ライトアמידなどが挙げられ、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルが好ましく、脂肪族カルボン酸の塩がより好ましい。

離型剤の詳細は、特開2018-095706号公報の段落0055~0061の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

本実施形態の樹脂組成物が離型剤を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中、0.05~3質量%であることが好ましく、0.1~0.8質量%であることがより好ましく、0.2~0.6質量%であることがさらに好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、離型剤を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0091] <樹脂組成物の製造方法>

本実施形態の樹脂組成物の製造方法は、特に定めるものではなく、公知の熱可塑性樹脂組成物の製造方法を広く採用できる。具体的には、各成分を、タンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸押出機、二軸押出機、ニーダーなどで熔融混練することによって樹脂組成物を製造することができる。

[0092] また、例えば、各成分を予め混合せずに、または、一部の成分のみを予め混合し、フィーダーを用いて押出機に供給して熔融混練して、本実施形態の樹脂組成物を製造することもできる。さらに、例えば、一部の成分を予め混合し押出機に供給して熔融混練することで得られる樹脂組成物をマスターバッチとし、このマスターバッチを再度残りの成分と混合し、熔融混練することによって本実施形態の樹脂組成物を製造することもできる。

[0093] <成形品>

本実施形態のポリアミド樹脂または本実施形態の樹脂組成物から、成形品が形成される。

成形品を成形する方法としては、特に制限されず、従来公知の成形法を採用でき、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、異形押出法、トランスファー成形法、中空成形法、ガスアシスト中空成形法、ブロー成形法、押出ブロー成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、回転成形法、多層成形法、2色成形法、インサート成形法、サンドイッチ成形法、発泡成形法、加圧成形法、延伸、真空成形等が挙げられる。

本実施形態の組成物から形成される成形品としては、射出成形品、薄肉成形品、中空成形品、フィルム（板状、シートを含む）、円筒状（ホース、チューブ等）、環状、円形状、楕円形状、歯車状、多角形状、異形品、中空品、枠状、箱状、パネル状押出成形品、繊維等が例示される。

[0094] 本実施形態のポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物はさらに、以下の材料として好ましく用いられる。

本実施形態のポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を上述の強化材

(特に強化繊維、好ましくは炭素繊維またはガラス繊維)に含浸させたプリプレグ; 繊維成分として、本実施形態のポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を含む連続熱可塑性樹脂繊維と連続強化繊維を含む混織糸、組み紐または撚り紐; 本実施形態のポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を含む連続熱可塑性樹脂繊維と連続強化繊維を用いた織物または編み物; ならびに、本実施形態のポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を含む熱可塑性樹脂繊維と強化繊維から構成される不織布などが例示される。

[0095] 成形品としては、フィルム、シート、チューブ、パイプ、ギア、カム、各種ハウジング、ローラー、インペラー、ベアリングリテーナー、スプリングホルダー、クラッチパーツ、チェーンテンショナー、タンク、ホイール、コネクタ、スイッチ、センサー、ソケット、コンデンサー、ハードディスク部品、ジャック、ヒューズホルダー、リレー、コイルボビン、抵抗器、ICハウジング、LEDリフレクタ、インテークパイプ、ブローバイチューブ、3Dプリンタ用基材、自動車の内外装部品、エンジンルーム内の部品、冷却系部品、摺動部品、電装部品などの自動車用品、電気部品・電子部品、表面実装型のコネクタ、ソケット、カメラモジュール、電源部品、スイッチ、センサー、コンデンサー座板、ハードディスク部品、リレー、抵抗器、ヒューズホルダー、コイルボビン、ICハウジング等の表面実装部品、フューエルキャップ、燃料タンク、フューエルセンサー・モジュール、フューエルカットオフ・バルブ、キャニスター、燃料配管等の燃料系部品に用いることができる。燃料系部品は、具体的には、自動車、トラクター、耕運機、刈り払い機、芝刈り機、チェーンソー等のガソリン、軽油等の燃料を用いるエンジンを備えた各種機器などに好適に使用することができる。燃料系部品の詳細は、国際公開第2012/098840号公報の段落0057~0061の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

実施例

[0096] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱し

ない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

実施例で用いた測定機器等が廃番等により入手困難な場合、他の同等の性能を有する機器を用いて測定することができる。

[0097] <原料>

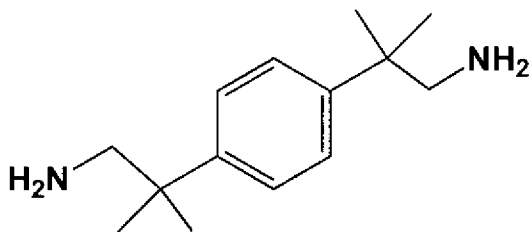
p-BDEA : p-ベンゼンジエタンアミン、下記合成例に従って合成した。

<<p-BDEAの合成例>>

p-キシリレンジシアニド（製造元：東京化成工業）を水素雰囲気下で還元し、得られた生成物を蒸留精製することで、p-ベンゼンジエタンアミンを得た。ガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、純度は99.7%であった。

[0098] p-BDEA-4Me : 特表2004-503527号公報の実施例3の記載に従って有機合成を行い、得られたp-BDEA-4Meの塩酸塩を中和したのちにp-BDEA-4Meを抽出し、得られた抽出物を蒸留精製することで下記化合物を得た。ガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、純度は99.7%であった。

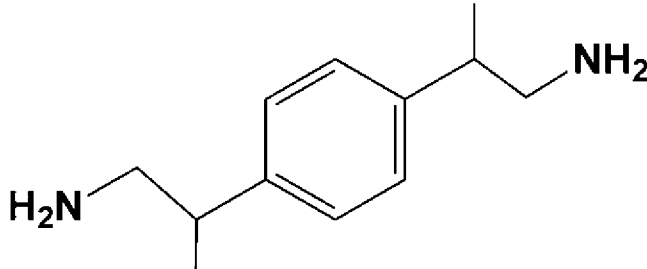
[化11]



p-BDEA-2Me : 特表2004-503527号公報の実施例1の記載に従って有機合成を行い、得られたp-BDEA-2Meの塩酸塩を中和したのちにp-BDEA-2Meを抽出し、得られた抽出物を蒸留精製することでp-BDEA-2Me（下記化合物）を得た。ガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、純度は94.6%であった。また、希塩酸を用い

て中和滴定によって分析した結果、アミノ基の濃度は 10.35 mmol/g であった。得られた $p\text{-BDEA-2Me}$ を表1に記載の配合量となるように調整して用いた。

[化12]



[0099] イソフタル酸：製造元：東京化成工業

セバシン酸：製造元：東京化成工業

ドデカン二酸：製造元：東京化成工業

次亜リン酸カルシウム：製造元：富士フィルム和光純薬

酢酸ナトリウム：製造元：富士フィルム和光純薬

[0100] 実施例1

<<ポリアミド樹脂の合成>>

平底試験管に $p\text{-BDEA}$ 0.00204 mol (0.3351 g)、 $p\text{-BDEA-4Me}$ 0.00136 mol (0.2997 g)、イソフタル酸 0.00340 mol (0.5648 g)、次亜リン酸カルシウム 0.3 mg (ポリアミド樹脂中のリン濃度として 0.01 質量%)、酢酸ナトリウム 0.2 mg を加え、純水 7.0 g を加え、その試験管を温度計、圧力計および圧力調整弁を備えた容積 20 mL の反応缶に仕込んだ。続いて十分に窒素置換し、反応缶内を常圧に戻したのち、圧力調整弁を閉じた。反応缶をアルミブロックヒーターで加熱し、反応缶の内圧を 1.9 MPa 、 210°C で 20 分間保持し、続いて 2.8 MPa 、 230°C で 40 分間保持した。続いて、 260°C まで昇温しながら、圧力調整弁を微開し、 30 分かけて圧力を常圧まで下げながら圧力調整弁から水を抜いた。その後、圧力調整弁から適宜水分を抜きながら、反応缶を 300°C まで昇温し、 10 分間保持した

。反応缶を室温まで冷却したのち、試験管を取り出し、ポリアミド樹脂を得た。

以下の方法に従って測定したポリアミド樹脂の結晶融解エンタルピー ΔH_m は、 1 J/g 以下であった。

[0101] <<ガラス転移温度 (T_g) および結晶融解エンタルピー (ΔH) >>

ガラス転移温度は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、窒素気流中、室温から 250°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱したのち、ただちに室温以下まで冷却し、再び室温から 250°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱した際のガラス転移温度 (単位: $^\circ\text{C}$) を測定した。

本実施例では、示差走査熱量計として、(株) 島津製作所社製のDSC-60を用いた。

また、ポリアミド樹脂の結晶融解エンタルピー ΔH_m は、JIS K 7121およびK 7122に準じて、昇温過程における値を測定した。

[0102] <<吸水率>>

吸水率は、上記で得られたポリアミド樹脂 0.2 g を 85°C 、相対湿度 85% の環境で 20 日間保存したのち、水分率を測定することで求めた。

本実施例では、水分率 (単位:質量%) は、JIS K 0068に従って、 235°C で 20 分間の測定を行って求めた。

測定に際し、日東精工アナリテック (株) 製のCA-310/VA-236Sを用いた。

[0103] <<吸水後の変形>>

吸水後の変形は、上記で得られたポリアミド樹脂 0.5 g を平底試験管に加えて、窒素雰囲気下で、 300°C で 10 分間加熱して、室温まで冷却したのちに取り出すことで板状に成形し、得られた成形品を 85°C 、相対湿度 85% の環境で 20 日間保存したのち、形状を目視で確認した。目視で変形を認められたものは変形あり、変形を認められなかったものは変形なしとした。なお、変形したものは、保存前と比較して、丸みを帯びた形状に変形した。

[0104] <実施例 2～6、比較例 1、2>

実施例 1 において、ジアミンおよびジカルボン酸の種類および／または量を表 1 に示すように変更し、他は同様に行った。

[0105]

[表1]

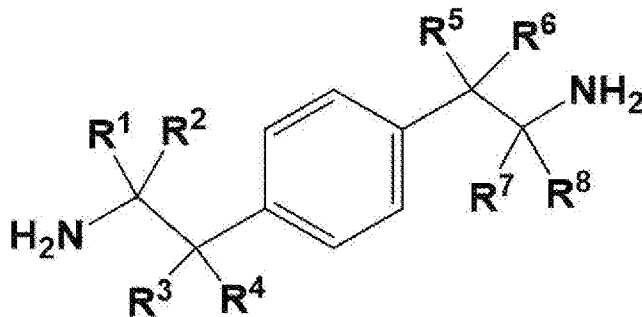
	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
ジアミン	p-BDEA	60	40	20					
	p-BDEA-4Me	40	60	80	100	100		100	100
	p-BDEA-2Me						100		
ジカルボン酸	イソフタル酸	100	100	100	100	50	100		
	セバシン酸							100	
	ドデカン二酸					50			100
評価	Tg	151	152	152	153	111	153	76	69
	吸水率	4.9	4.6	4.4	4.2	3.1	4.7	2.2	1.8
	吸水後の変形	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形あり	変形あり

[0106] 上記結果から明らかなとおり、本発明のポリアミド樹脂はガラス転移温度が十分に高く、吸水率が低く、かつ、成形品について、吸水後に変形が効果的に抑制された（実施例1～6）。一方、ポリアミド樹脂の原料として、芳香族ジカルボン酸を用いない場合（比較例1、2）、ガラス転移温度が低くなってしまった。また、吸水後に成形品の変形が認められた。

請求の範囲

- [請求項1] ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、
前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、下の式で表されるジアミンに由来し、
前記ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸に由来する、ポリアミド樹脂。

[化1]



(式(1)中、R¹~R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~5の脂肪族基を表し、R¹~R⁴の少なくとも1つおよびR⁵~R⁸の少なくとも1つは炭素数1~5の脂肪族基である。)

- [請求項2] 前記芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が、イソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸から選択される芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、請求項1に記載のポリアミド樹脂。
- [請求項3] 前記芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が、イソフタル酸由来の構成単位である、請求項1に記載のポリアミド樹脂。
- [請求項4] 前記ジカルボン酸由来の構成単位の55モル%以上が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、請求項1~3のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂。
- [請求項5] 前記ジカルボン酸由来の構成単位の90モル%以上が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、請求項1~3のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂。

- [請求項6] 前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、前記の式で表されるジアミンに由来し、70モル%~0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来する、請求項1~5のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂。
- [請求項7] 前記の式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す、請求項1~6のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂。
- [請求項8] 前記の式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、水素原子であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、メチル基である、請求項1~6のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂。
- [請求項9] 前記ポリアミド樹脂の示差走査熱量測定に従ったガラス転移温度が90℃以上である、請求項1~8のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂。
- [請求項10] 前記ポリアミド樹脂は非晶性ポリアミド樹脂である、請求項1~9のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/021855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G69/26 (2006.01) i

FI: C08G69/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08G69/26

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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
A	JP 44-19268 B1 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 21 August 1969 (1969-08-21), claims, examples	1-10
A	CN 106279905 A (SUZHOU TAISI TUOWEI ELECTROMECHANICAL EQUIPMENT CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04), claims, examples	1-10
A	JP 2004-503527 A (ELI LILLY AND CO.) 05 February 2004 (2004-02-05), claims, examples	1-10

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
08.07.2021

Date of mailing of the international search report
20.07.2021

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/021855

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 44-19268 B1	21.08.1969	(Family: none)	
CN 106279905 A	04.01.2017	(Family: none)	
JP 2004-503527 A	05.02.2004	US 2003/0229102 A1 claims, examples WO 2001/096289 A1 EP 1296945 A1 DE 60104697 T2 AU 7480601 A CA 2411811 A1 AT 272617 T ES 2225558 T3	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 69/26(2006.01)i FI: C08G69/26		
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）） C08G69/26 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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
A	JP 44-19268 B1（旭化成工業株式会社）21.08.1969（1969 - 08 - 21） 特許請求の範囲, 実施例	1-10
A	CN 106279905 A（SUZHOU TAISI TUOWEI ELECTROMECHANICAL EQUIPMENT CO LTD） 04.01.2017（2017 - 01 - 04） 請求の範囲, 実施例	1-10
A	JP 2004-503527 A（イーライ・リリー・アンド・カンパニー）05.02.2004（2004 - 02 - 05） 特許請求の範囲, 実施例	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的な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 08.07.2021	国際調査報告の発送日 20.07.2021	
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） 櫛引 智子 4J 1972 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2021/021855

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 44-19268 B1	21.08.1969	(ファミリーなし)	
CN 106279905 A	04.01.2017	(ファミリーなし)	
JP 2004-503527 A	05.02.2004	US 2003/0229102 A1 請求の範囲, 実施例	
		WO 2001/096289 A1	
		EP 1296945 A1	
		DE 60104697 T2	
		AU 7480601 A	
		CA 2411811 A1	
		AT 272617 T	
		ES 2225558 T3	