

(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9月1日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136025 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/02 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01) F17C 1/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080093
- (22) 国際出願日: 2015年10月26日(26.10.2015)
- (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 2015-037934 2015年2月27日(27.02.2015) 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: 佐藤大輔(SATO, Daisuke); 〒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). 落合伸一郎(OCHIAI, Shinichiro); 〒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, Saday-

uki); 〒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).

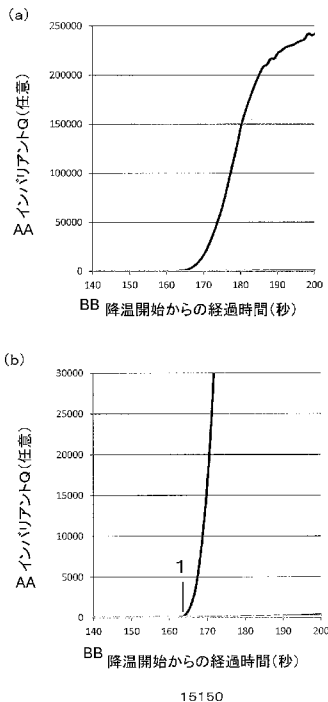
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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),

[続葉有]

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION FOR MOLDED ARTICLE TO BE IN CONTACT WITH HIGH-PRESSURE HYDROGEN, AND MOLDED ARTICLE OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: 高圧水素に触れる成形品用のポリアミド樹脂組成物およびそれを用いた成形品

【図1】
【図1】



AA Invariant Q (arbitrary)
BB Lapse of time from cooling initiation (sec)

(57) Abstract: A polyamide resin composition for molded articles to be in contact with high-pressure hydrogen, the polyamide resin composition comprising a blend of a polyamide-6 resin (A) and a polyamide resin (B) which has a melting point, as determined by DSC, that is not higher than the temperature which is higher by 20°C than the melting point of the polyamide-6 resin (A) and which has a crystallization temperature during cooling, as determined by DSC, that is higher than the crystallization temperature during cooling of the polyamide-6 resin (A), the amount of the polyamide resin (B) being 0.01-5 parts by weight per 100 parts by weight of the polyamide-6 resin (A). The polyamide resin composition can give a molded article which, even when high-pressure hydrogen charging and pressure release are repeated, is inhibited from developing flaws and which has excellent weld properties.

(57) 要約: ポリアミド6樹脂(A)、および、DSC測定による融点がポリアミド6樹脂(A)の融点+20°C以下であり、かつDSC測定による降温結晶化温度がポリアミド6樹脂(A)の降温結晶化温度より高いポリアミド樹脂(B)を配合してなるポリアミド樹脂組成物であって、かつ、ポリアミド6樹脂(A)100重量部に対して、ポリアミド樹脂(B)を0.01~5重量部配合してなる、高圧水素に触れる成形品用のポリアミド樹脂組成物。高圧水素の充填および放圧を繰り返しても欠陥点の発生が抑制され、ウエルド特性に優れた成形品を得ることのできるポリアミド樹脂組成物を提供する。

WO 2016/136025 A1

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))

明 細 書

発明の名称：

高圧水素に触れる成形品用のポリアミド樹脂組成物およびそれを用いた成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド6樹脂に特定のポリアミド樹脂を特定量配合してなる、高圧水素に触れる成形品用の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] 近年、石油燃料の枯渇や、有害ガス排出量の削減の要請に対応するために、水素と空気中の酸素を電気化学的に反応させて発電する燃料電池を自動車に搭載し、燃料電池が発電した電気をモータに供給して駆動力とする燃料電池電気自動車が注目されてきている。自動車搭載用の高圧水素用タンクとして、樹脂製のライナーの外側を炭素繊維強化樹脂で補強してなる樹脂製タンクが検討されている。しかしながら、水素は分子サイズが小さいため、比較的分子サイズの大きい天然ガスなどに比べ、樹脂中を透過し易いこと、および、高圧水素は常圧の水素に比べ、樹脂中に蓄積される量が多くなることなどから、これまでの樹脂製タンクでは、高圧水素の充填および放圧を繰り返すと、タンクの変形や破壊が起こる課題があった。

[0003] ガスバリア性に優れ、低温でも優れた耐衝撃性を有する水素タンクライナー用材料として、例えば、ポリアミド6、共重合ポリアミド、および耐衝撃材を含むポリアミド樹脂組成物からなる水素タンクライナー用材料が検討されている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] また、燃料タンクや燃料デリバリーパイプなどに好適に使用される、ブロー成形性および低温靱性に優れ、ブロー中空成形に好適なポリアミド樹脂組成物として、例えば、ポリアミド6樹脂、ポリアミド610樹脂、エチレン系アイオノマー樹脂およびエチレン系共重合エラストマー樹脂からなるポリ

アミド樹脂組成物が検討されている（例えば、特許文献2参照）。

[0005] また、ガスバリア性に優れたガス貯蔵タンク用ライナーとして、例えば、ポリアミド、成核剤および耐衝撃性改良剤を含むポリマー組成物を含有するガス貯蔵タンク用ライナーが検討されている（例えば、特許文献3参照）。

[0006] 一方、高圧水素に触れる成形品の製造方法の1つとして、射出成形が挙げられる。多点ゲート方式や金属インサート方式による射出成形品や、構造リブや開口部を有する射出成形品においては、金型内で熔融樹脂が合流する部分に、ウエルドと呼ばれる脆弱部分が形成されやすい。ウエルド部には、密着不良に起因するウエルドラインと呼ばれるV字溝が形成されることから外観不良となる場合がある。また、応力集中（ノッチ効果）により強度および靱性が低下する場合がある。そのため、成形品を設計する上で高いウエルド特性が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2009-191871号公報
特許文献2：特開2007-204674号公報
特許文献3：特表2014-501818号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載された水素タンクライナーは、水素ガスの透過や、水素の樹脂中への溶解が生じやすく、高圧水素の充填および放圧を繰り返すと、水素タンクライナーに欠陥点が生じる課題があった。また、ポリアミド樹脂の相溶性が低く、ウエルド特性に課題があった。

[0009] また、特許文献2に記載された樹脂組成物は、低温靱性に優れるものの、水素ガスの透過や、水素の樹脂中への溶解が生じやすく、高圧水素の充填および放圧を繰り返すと、水素タンクライナーに欠陥点が生じる課題があった。また、ポリアミド樹脂の相溶性が低く、ウエルド特性に課題があった。

- [0010] また、特許文献3に記載されたガス貯蔵タンク用ライナーは、ヘリウムガス耐透過性には優れるものの、水素ガスの透過や、水素の樹脂中への溶解が生じやすく、高圧水素の充填および放圧を繰り返すと、水素タンクライナーに欠陥点が生じる課題があった。また、ポリアミド中への成核剤の分散性およびポリアミドと成核剤の密着性が低く、ウエルド特性に課題があった。
- [0011] 本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、高圧水素の充填および放圧を繰り返しても欠陥点の発生が抑制され、ウエルド特性に優れた成形品を得ることのできるポリアミド樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記目的を達成するために、本発明は以下の構成を有するものである。
- [0013] ポリアミド6樹脂(A)、および、DSC測定による融点がポリアミド6樹脂(A)の融点+20℃以下であり、かつDSC測定による降温結晶化温度がポリアミド6樹脂(A)の降温結晶化温度より高いポリアミド樹脂(B)を配合してなるポリアミド樹脂組成物であって、かつ、ポリアミド6樹脂(A)100重量部に対して、ポリアミド樹脂(B)を0.01~5重量部配合してなる、高圧水素に触れる成形品用のポリアミド樹脂組成物。
- [0014] 本発明は、上記のポリアミド樹脂組成物を成形してなる、高圧水素に触れる成形品を含む。
- [0015] 本発明は、上記のポリアミド樹脂組成物からなる高圧水素用タンクライナーを含む。
- [0016] 本発明は、上記のポリアミド樹脂組成物からなるタンクライナーの表層に、炭素繊維強化樹脂補強層が積層されてなる、高圧水素用タンクを含む。

発明の効果

- [0017] 本発明の高圧水素に触れる成形品用のポリアミド樹脂組成物は、結晶化速度が速く、高圧水素の充填および放圧を繰り返しても欠陥点の発生が抑制され、ウエルド特性に優れた成形品を提供することができる。本発明の成形品は、高圧水素の充填および放圧を繰り返しても欠陥点が発生しにくく、ウエルド特性に優れた特長を活かして、高圧水素に触れる用途に用いられる成形

品として有用に展開することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例4により得られたポリアミド樹脂組成物のインバリアントQの測定結果のグラフを示す。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0020] 本発明の高圧水素に触れる成形品用のポリアミド樹脂組成物（以下、「ポリアミド樹脂組成物」と記載する場合がある）は、ポリアミド6樹脂（A）、および、DSC測定による融点がポリアミド6樹脂（A）の融点+20℃以下であり、かつDSC測定による降温結晶化温度がポリアミド6樹脂（A）の降温結晶化温度より高いポリアミド樹脂（B）を配合してなるポリアミド樹脂組成物であって、かつ、ポリアミド6樹脂（A）100重量部に対して、ポリアミド樹脂（B）を0.01～5重量部配合してなる。成形性、ガスバリア性、剛性および靱性のバランスに優れるポリアミド6樹脂（A）に、ポリアミド樹脂（B）を特定量配合することにより、結晶化速度が速くなり、緻密で均一な結晶が形成されることから、水素ガスの透過や、水素の樹脂中への溶解を抑制することができるため、高圧水素の充填および放圧を繰り返しても欠陥点が発生しにくい。また、緻密で均一な結晶が形成されることから、ウエルド部における溶融樹脂の密着性が向上し、ウエルド強度やウエルド靱性等のウエルド特性に優れた成形品を得ることができる。一方、ポリアミド6樹脂（A）と、ポリアミド（B）以外の有機核剤や無機核剤との組み合わせでは、結晶化速度は速くなるものの、ポリアミド樹脂（B）に比べて緻密で均一な結晶が形成されないため、高圧水素の充填および放圧を繰り返すと、欠陥点が発生しやすく、ウエルド特性が低下する。

[0021] 本発明に用いられるポリアミド6樹脂（A）とは、6-アミノカプロン酸および／またはε-カプロラクタムを主たる原料とするポリアミド樹脂である。本発明の目的を損なわない範囲で、他の単量体が共重合されたものでもよい。ここで、「主たる原料とする」とは、ポリアミド樹脂を構成する単量

体単位の合計100モル%中、6-アミノカプロン酸由来の単位または ϵ -カプロラクタム由来の単位を合計50モル%以上含むことを意味する。6-アミノカプロン酸由来の単位または ϵ -カプロラクタム由来の単位を70モル%以上含むことがより好ましく、90モル%以上含むことがさらに好ましい。

[0022] 共重合される他の単量体としては、例えば、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、 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、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- / 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、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が挙げられる。これらを2種以上共重合してもよい。

[0023] ポリアミド6樹脂（A）の重合度には特に制限がないが、樹脂濃度0. 01 g / ml の98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、1. 5～

7.0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、成形時のポリアミド樹脂組成物の熔融粘度が適度に高くなり、成形時の空気の巻き込みを抑制し、成形性をより向上させることができる。相対粘度は1.8以上がより好ましい。一方、相対粘度が7.0以下であれば、ポリアミド樹脂組成物の成形時の熔融粘度が適度に低くなり、成形性をより向上させることができる。

[0024] ポリアミド樹脂(A)のアミノ末端基量には特に制限がないが、 $1.0 \sim 10.0 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ の範囲であることが好ましい。アミノ末端基量が $1.0 \sim 10.0 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ の範囲であれば、十分な重合度が得られ、成形品の機械強度を向上させることができる。ここで、ポリアミド樹脂(A)のアミノ末端基量は、ポリアミド樹脂(A)を、フェノール・エタノール混合溶媒(83.5:16.5(体積比))に溶解し、0.02N塩酸水溶液を用いて滴定することにより求めることができる。

[0025] 本発明に用いられるポリアミド樹脂(B)は、DSC測定による融点がポリアミド6樹脂(A)の融点+20°C以下であり、かつDSC測定による降温結晶化温度がポリアミド6樹脂(A)の降温結晶化温度より高いポリアミド樹脂である。

[0026] ここで、本発明におけるポリアミド6樹脂(A)およびポリアミド樹脂(B)のDSC測定による融点および降温結晶化温度は、次の方法により求めることができる。まず、示差走査熱量計(パーキンエルマー社製DSC-7)を用い、2点校正(インジウム、鉛)、ベースライン補正を行う。サンプル量を8~10mgとして、昇温速度20°C/分の条件で昇温して得られる融解曲線の最大値を示す温度より15°C高い温度で1分間保持した後、20°C/分の降温速度で30°Cまで冷却する。この冷却工程において観測される結晶化発熱ピーク温度を降温結晶化温度とする。さらに、温度30°Cで1分間保持した後、20°C/分の速度で、1回目の昇温工程と同様に、2回目の昇温工程を行う。この2回目の昇温工程において観測される融解吸熱ピーク温度を融点とする。

[0027] ポリアミド樹脂 (B) の融点が、ポリアミド6樹脂 (A) の融点 + 20°C を超えると、本発明のポリアミド樹脂組成物中におけるポリアミド樹脂 (B) の分散性が低下することから、結晶化速度向上効果が小さくなり、高圧の水素の充填および放圧を繰り返すことにより欠陥点が発生しやすくなる。ポリアミド樹脂 (B) の融点は、ポリアミド6樹脂 (A) の融点 + 15°C 以下が好ましく、ポリアミド6樹脂 (A) の融点 + 12°C 以下がより好ましく、ポリアミド6樹脂 (A) の融点 + 10°C 以下がさらに好ましい。ポリアミド樹脂 (B) の融点が、ポリアミド6樹脂 (A) の融点 + 10°C 以下であれば、ポリアミド6樹脂 (A) とポリアミド樹脂 (B) との固液相分離状態の温度範囲が狭くなることにより、結晶化速度が向上する。一方、ポリアミド樹脂 (B) の融点の下限は、特に制限はないが、ポリアミド6樹脂 (A) の融点 + 1°C 以上であることが、ポリアミド樹脂 (B) の降温結晶化温度を後述の好ましい範囲にしやすい傾向にあるので好ましい。

[0028] また、ポリアミド樹脂 (B) の降温結晶化温度がポリアミド6樹脂 (A) の降温結晶化温度以下であると、ポリアミド樹脂組成物の溶融状態からの冷却過程において、ポリアミド6樹脂 (A) の結晶化速度がポリアミド樹脂 (B) の結晶化速度より速くなることから、緻密で均一な結晶が形成されず、高圧水素の充填および放圧を繰り返すと、欠陥点が発生しやすく、ウエルド特性が低下する。ポリアミド樹脂 (B) の降温結晶化温度は、ポリアミド6樹脂 (A) の降温結晶化温度よりも 1°C 以上高いことが好ましく、3°C 以上高いことがより好ましく、5°C 以上高いことがさらに好ましい。ポリアミド樹脂 (B) の降温結晶化温度が、ポリアミド6樹脂 (A) の降温結晶化温度よりも 5°C 以上高ければ、ポリアミド6樹脂 (A) とポリアミド樹脂 (B) の溶融状態からの冷却過程において、ポリアミド樹脂 (B) の結晶化が、ポリアミド6樹脂 (A) の結晶化よりも、顕著に早く起こるため、ポリアミド樹脂 (B) の結晶化促進剤としての効果が顕著に発現し、緻密で均一な結晶が形成されやすくなるとともに、高圧水素の充填および放圧を繰り返しても、欠陥点が発生しにくく、かつウエルド特性も向上する。一方、ポリアミド

樹脂 (B) の降温結晶化温度は、ポリアミド6樹脂 (A) の融点+20℃以下が好ましく、ポリアミド6樹脂 (A) の融点+15℃以下がより好ましく、ポリアミド6樹脂 (A) の融点+10℃以下がさらに好ましい。ポリアミド樹脂 (B) の降温結晶化温度が、ポリアミド6樹脂 (A) の融点+20℃以下であれば、ポリアミド樹脂組成物を製造する際のポリアミド6樹脂 (A) の溶融滞留安定性を維持しながら、本発明の効果を奏することができる。

[0029] ポリアミド樹脂 (B) の融点および降温結晶化温度を上記範囲にする手段としては、例えば、融点や降温結晶化温度の異なるポリアミド樹脂から所望の融点や降温結晶化温度を有するものを選択する方法や、重合度や共重合比などを調整する方法などが挙げられる。

[0030] ポリアミド樹脂 (B) は、融点および降温結晶化温度が上記の条件を満たすポリアミド樹脂であれば、特に制限はないが、一般的に、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料として得ることができる。その原料の代表例としては、例えば、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；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、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-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；メタキシレンジアミン、パラキシ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、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が挙げられる。本発明においては、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用いることができる。かかるポリアミド樹脂を2種以上配合してもよい。

[0031] 本発明において好ましく用いられるポリアミド樹脂(B)の具体的な例としては、ポリヘキサメチレンセバカミド(ポリアミド610)、あるいは、ポリヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド66)、ポリペンタメチレンアジパミド(ポリアミド56)、ポリテトラメチレンアジパミド(ポリアミド46)およびポリテトラメチレンセバカミド(ポリアミド410)から選択される1種以上とポリカプロアミド(ポリアミド6)、ポリウンデカンアミド(ポリアミド11)、ポリドデカンアミド(ポリアミド12)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ポリアミド610)、ポリペンタメチレンセバカミド(ポリアミド510)およびポリヘキサメチレンドデカミド(ポリアミド612)から選択される1種以上とのコポリマーが挙げられる。これらの中でも、ウエルド特性がより向上することから、ポリアミド610樹脂がより好ましい。

[0032] ポリアミド樹脂(B)の重合度には特に制限がないが、樹脂濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、1.5~7.0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、成形時のポリアミド樹脂組成物の溶融粘度が適度に高くなり、成形時の空気の巻き込みを抑制し、成形性をより向上させることができる。相対粘度は1.8以上がより好ましい。一方、相対粘度が7.0以下であれば、成形時のポリアミド樹脂組成物の溶融粘度が適度に低くなり、成形性をより向上させることができる。

[0033] ポリアミド樹脂（B）のアミノ末端基量には特に制限がないが、 $1.0 \sim 10.0 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ の範囲であることが好ましい。アミノ末端基量が $1.0 \sim 10.0 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ の範囲であれば、十分な重合度が得られ、成形品の機械強度を向上させることができる。ここで、ポリアミド樹脂（B）のアミノ末端基量は、ポリアミド樹脂（B）を、フェノール・エタノール混合溶媒（83.5 : 16.5（体積比））に溶解し、0.02 N塩酸水溶液を用いて滴定することにより求めることができる。

[0034] 本発明のポリアミド樹脂組成物におけるポリアミド樹脂（B）の配合量は、ポリアミド6樹脂（A）100重量部に対して0.01～5重量部である。ポリアミド樹脂（B）の配合量を0.01重量部未満とすると、結晶化速度の向上効果が十分ではなく、高圧の水素の充填および放圧を繰り返すことにより欠陥点が発生しやすくなる。また、緻密で均一な結晶が形成されにくいため、ウエルド特性が低下する。ポリアミド樹脂（B）の配合量は0.05重量部以上が好ましく、0.1重量部以上がさらに好ましい。一方、ポリアミド樹脂（B）の配合量を5重量部超とすると、樹脂組成物の熔融状態からの冷却過程におけるポリアミド6樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）との相分離が進みやすくなるため、結晶化速度の向上効果が十分ではなく、高圧の水素の充填および放圧を繰り返すことにより欠陥点が発生しやすくなる。また、緻密で均一な結晶が形成されにくいため、ウエルド特性が低下する。ポリアミド樹脂（B）の配合量は4.5重量部以下が好ましく、4重量部以下がより好ましい。

[0035] ポリアミド樹脂組成物は、耐衝撃材（C）をさらに配合してなることが好ましい。耐衝撃材（C）を配合することにより、耐衝撃性を向上させることができる。また、高圧水素に触れる用途に用いられる成形品は、高圧水素の充填および放圧により、 -40°C 以下から 90°C 以上への温度変化（ヒートサイクル）を繰り返し受けるため、例えば、樹脂部と金属部とを有する複合品の場合、樹脂部と金属部との結合部において割れが発生しやすい。耐衝撃材（C）を配合することにより、このようなヒートサイクルの繰り返しによ

り生じる樹脂部と金属部との結合部における割れを抑制することができ、耐ヒートサイクル性を向上させることができる。

[0036] 耐衝撃材 (C) としては、例えば、オレフィン系樹脂、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、フッ素系ゴム、スチレン系ゴム、ニトリル系ゴム、ビニル系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、アイオノマーなどが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。

[0037] これらの中でも、ポリアミド6樹脂 (A) およびポリアミド樹脂 (B) との相溶性に優れ、耐ヒートサイクル性改良効果が高いことから、オレフィン系樹脂が好ましく用いられる。オレフィン系樹脂は、エチレン、プロピレン、ブテン、イソプレン、ペンテンなどのオレフィン単量体を重合して得られる熱可塑性樹脂である。2種以上のオレフィン単量体の共重合体であってもよいし、これらのオレフィン単量体と他の単量体との共重合体であってもよい。オレフィン系樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテンなどの重合体またはこれらの共重合体；エチレン/ α -オレフィン共重合体、エチレン/ α , β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、 α -オレフィン/ α , β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、[(エチレンおよび/またはプロピレン)とビニルアルコールエステルとの共重合体]の少なくとも一部を加水分解して得られるポリオレフィン、(エチレンおよび/またはプロピレン)と(不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸エステル)との共重合体、[(エチレンおよび/またはプロピレン)と(不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化して得られるポリオレフィン、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体またはその水素化物などが挙げられる。これらの中でも、エチレン/ α -オレフィン共重合体、エチレン/ α , β -不飽和カルボン酸エステル共重合体がより好ましく、エチレン/ α -オレフィン共重合体がさらに好ましい。

[0038] また、前記ポリオレフィン系樹脂は、不飽和カルボン酸および／またはその誘導体で変性されていてもよい。ここで、不飽和カルボン酸の誘導体とは、不飽和カルボン酸のカルボキシル基のヒドロキシ基部分を他の置換基で置換した化合物であり、不飽和カルボン酸の金属塩、酸ハロゲン化物、エステル、酸無水物、アミドおよびイミドなどである。このような変性ポリオレフィン系樹脂を用いることにより、ポリアミド6樹脂（A）およびポリアミド樹脂（B）との相溶性が一層向上し、耐ヒートサイクル性をより向上させることができる。不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸およびこれらカルボン酸の金属塩；マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチルなどの不飽和カルボン酸エステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビシクロ-(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、エンドビシクロ-(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物などの酸無水物；マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸などが挙げられる。これらの中でも、不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物が好ましく、マレイン酸または無水マレイン酸が特に好ましい。

[0039] これらの不飽和カルボン酸またはその誘導体をポリオレフィン系樹脂に導入する方法としては、例えば、オレフィン単量体と、不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を共重合する方法、ラジカル開始剤を用いて、未変性ポリオレフィン系樹脂に、不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を

ラフト導入する方法などを挙げることができる。

[0040] エチレン/ α -オレフィン共重合体としては、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。炭素数3～20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。これら α -オレフィンの中でも、炭素数3～12の α -オレフィンが、機械強度の向上の観点から好ましい。さらに、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、2,5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2,5-ノルボルナジエン、5-(1'-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンの少なくとも1種が共重合されていてもよい。不飽和カルボン酸および/またはその誘導体で変性されたエチレンと炭素数3～12の α -オレフィンとの共重合体が、ポリアミド6樹脂(A)およびポリアミド樹脂(B)との相溶性を一層向上させ、耐ヒートサイクル性をより向上させることができるので、より好ましい。また、より高圧の水素で充填および放圧を繰り返しても、欠陥点の発生を抑制することができる。エチレン/ α -オレフィン共重合体中の α -オレフィン含有量は、好ましくは1～30モル%、より好ましくは2～25モル%、さらに好ましくは3～20モル%である。

[0041] 耐衝撃材(C)の構造は、特に限定されず、例えば、ゴムからなる少なくとも1つの層と、それとは異種の重合体からなる1つ以上の層からなる、い

わゆるコアシェル型と呼ばれる多層構造体であってもよい。多層構造体を構成する層の数は、2層以上であればよく、3層以上または4層以上であってもよいが、内部に1層以上のゴム層（コア層）を有することが好ましい。多層構造体のゴム層を構成するゴムの種類は、特に限定されるものではなく、例えば、アクリル成分、シリコン成分、スチレン成分、ニトリル成分、共役ジエン成分、ウレタン成分、エチレン成分、プロピレン成分、イソブテン成分などを重合させて得られるゴムが挙げられる。多層構造体のゴム層以外の層を構成する異種の重合体の種類は、熱可塑性を有する重合体であれば特に限定されるものではないが、ゴム層よりもガラス転移温度が高い重合体が好ましい。熱可塑性を有する重合体としては、例えば、不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、不飽和カルボン酸単位、不飽和グリシジル基含有単位、不飽和ジカルボン酸無水物単位、脂肪族ビニル単位、芳香族ビニル単位、シアン化ビニル単位、マレイミド単位、不飽和ジカルボン酸単位およびその他のビニル単位などを含有する重合体が挙げられる。

[0042] ポリアミド樹脂組成物における耐衝撃材（C）の配合量は、ポリアミド6樹脂（A）100重量部に対して、1～50重量部が好ましい。耐衝撃材（C）の配合量を1重量部以上とすることにより、耐ヒートサイクル性をより向上させることができる。耐衝撃材（C）の配合量は、5重量部以上がより好ましく、10重量部以上がさらに好ましい。一方、耐衝撃材（C）の配合量を50重量部以下とすることにより、結晶化速度をより向上させることができる。耐衝撃材（C）の配合量は、45重量部以下がより好ましく、40重量部以下がさらに好ましく、35重量部以下がさらに好ましい。

[0043] ポリアミド樹脂組成物には、その特性を損なわない範囲で、必要に応じて、前記成分（A）、（B）および（C）以外のその他の成分を配合しても構わない。その他の成分としては、例えば、充填材、前記成分（A）～（C）以外の熱可塑性樹脂類および各種添加剤類を挙げることができる。

[0044] 例えば、ポリアミド樹脂組成物に、その他の成分として、充填材を配合することにより、得られる成形品の強度および寸法安定性等を向上させること

ができる。充填材の形状は、繊維状であっても非繊維状であってもよく、繊維状充填材と非繊維状充填材を組み合わせ用いてもよい。繊維状充填材としては、例えば、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などが挙げられる。非繊維状充填材としては、例えば、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩；アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマ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などの金属水酸化物；ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素および炭化珪素などが挙げられる。これらは中空であってもよい。また、これら繊維状および／または非繊維状充填材を、カップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械特性を得る意味において好ましい。カップリング剤としては、例えば、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が挙げられる。

[0045] 熱可塑性樹脂類としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、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、ポリスチレン樹脂やABS樹脂等のスチレン系樹脂、ポリアルキレンオキサイド樹脂等が挙げられる。かかる熱可塑性樹脂類を2種以上配合することも可能である。

[0046] 各種添加剤類としては、例えば、着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒ

ンダードアミンなどの酸化防止剤、エチレンビスステアリルアミドや高級脂肪酸エステルなどの離型剤、可塑剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などが挙げられる。

[0047] ポリアミド樹脂組成物には、銅化合物を配合することが、長期耐熱性を向上させることができるので好ましい。銅化合物としては、例えば、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅、リン酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、サリチル酸第二銅、ステアリン酸第二銅、安息香酸第二銅および前記無機ハロゲン化銅とキシリレンジアミン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールなどの錯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。なかでも1価の銅化合物、とりわけ1価のハロゲン化銅化合物が好ましく、酢酸第1銅、ヨウ化第1銅などが好ましい。銅化合物の配合量は、ポリアミド6樹脂(A)100重量部に対して0.01重量部以上が好ましく、0.015重量部以上がより好ましい。一方、成形時の金属銅の遊離に起因する着色を抑制する観点から、銅化合物の配合量は、2重量部以下が好ましく、1重量部以下がより好ましい。

[0048] また、銅化合物とともにハロゲン化アルカリを配合してもよい。ハロゲン化アルカリ化合物としては、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムを挙げることができる。これらを2種以上配合してもよい。ヨウ化カリウムまたはヨウ化ナトリウムが特に好ましい。

[0049] ポリアミド樹脂組成物は、光散乱測定において、温度250℃で溶融した状態から20℃/分の速度で冷却した際の該ポリアミド樹脂組成物のインバリアントQの立ち上がり時間が、同じ条件で測定したポリアミド6樹脂(A)のインバリアントQの立ち上がり時間よりも短いことが好ましい。ここで、インバリアントQとは、光散乱測定において、散乱強度I(s)を全逆空間にわたって積分したものと定義される。すなわち、インバリアントQとは、試料の全散乱能力を表す値である。測定開始時は樹脂が溶融しているが、

温度の低下によって結晶が生成し、光を散乱するようになる。すなわち、インバリエントQの立ち上がり時間とは、測定開始時から、試料の結晶化が始まるまでの時間を表している。本発明においては、インバリエントQの立ち上がり時間を結晶化の進行（結晶化速度）の指標とする。光散乱測定において、温度250℃から20℃/分の速度で冷却した際のポリアミド樹脂組成物のインバリエントQの立ち上がり時間がポリアミド6樹脂（A）のインバリエントQの立ち上がり時間よりも短いことは、本発明のポリアミド樹脂組成物の降温結晶化速度が、ポリアミド6樹脂（A）単独の場合よりも大きいことを意味する。言い換えれば、ポリアミド6樹脂（A）にポリアミド樹脂（B）を配合することにより、ポリアミド6樹脂（A）単独の場合と比較して、降温結晶化速度が増大したことを意味する。したがって、本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド6樹脂（A）と比較して、より高圧の水素の充填および放圧を繰り返しても、欠陥点の発生を抑制することができる。さらに、ポリアミド6樹脂（A）と比較して、降温結晶化速度が大きいことから、結晶核が均一に形成され、より緻密で均一な結晶を形成させることが可能であり、ウエルド特性をより向上させることができる。

[0050] ここで、本発明において、ポリアミド樹脂組成物およびポリアミド6樹脂（A）のインバリエントQの立ち上がり時間は、次の方法により求めることができる。まず、サンプル8～10mgをカバーガラスに挟み、リンカム社製ホットステージ「CSS-450W」に供し、温度250℃で30秒保持してサンプルを溶融させる。その後、20℃/分の速度で180℃まで降温させる。その際、大塚電子株式会社製高分子フィルムダイナミクス解析装置「DYNA-3000」を使用し、モード：1次元スキャン（1×512）、X方向：中央部4素子分を積算し1データとしてカウント、NDフィルター：5%、測定間隔：1秒、露光時間：500ミリ秒、ゴニオ角度：20度の条件で、降温開始時点を0とした時の、インバリエントQの立ち上がり時間を計測する。ここで、インバリエントQの立ち上がり時間は、降温開始時のインバリエントQの値を0とし、インバリエントQが増加し始めた時点

を指す。

[0051] 図1に、後述の実施例4により得られたポリアミド樹脂組成物のインバリアントQの測定結果のグラフを示す。横軸は降温開始からの経過時間を表し、縦軸はインバリアントQの値を表す。図1(b)は、図1(a)の拡大図である。図1(b)において、符号1はインバリアントQの立ち上がり時間を表す。

[0052] 本発明のポリアミド樹脂組成物において、上記条件で測定されるインバリアントQの立ち上がり時間は170秒以下が好ましく、168秒以下がより好ましく、165秒以下がさらに好ましい。本発明のポリアミド樹脂組成物において、インバリアントQの立ち上がり時間を上記好ましい範囲内とする手段としては、例えば、ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度を後述の好ましい範囲にする方法などが挙げられる。

[0053] ポリアミド樹脂組成物において、透過型電子顕微鏡により観察される、ポリアミド6樹脂(A)中におけるポリアミド樹脂(B)の平均分散粒子径は500nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、300nm以下がさらに好ましい。ポリアミド6樹脂(A)中におけるポリアミド樹脂(B)の平均分散粒子径が500nm以下であれば、ポリアミド樹脂(B)の結晶化促進剤としての効果が顕著に発現し、緻密で均一な結晶が形成されやすくなるとともに、高圧水素の充填および放圧を繰り返しても、欠陥点が発生しにくく、かつウエルド特性も向上する。

[0054] ポリアミド樹脂(B)の平均分散粒子径の下限に特に制限はないが、1nm以上が好ましく、5nm以上がより好ましく、10nm以上がさらに好ましい。

[0055] ポリアミド樹脂(B)の平均分散粒子径は、例えば、ポリアミド樹脂組成物の押出成形品や射出成形品から、ウルトラマイクロトームを用いて超薄切片を切り出し、その超薄切片について、リンタングステン酸や四酸価ルテニウム等での染色を行い、日立製作所社製H-7100型透過型電子顕微鏡を用いて、観察し、画像解析にて算出することができる。画像解析の方法として

は、Scion Corporation社製画像解析ソフト「Scion Image」を使用して、電子顕微鏡写真中に存在するポリアミド樹脂（B）の長径および短径の平均値を算出し、長径と短径の平均値として平均分散粒子径を算出することができる。

[0056] ポリアミド樹脂（B）の平均分散粒子径を500nm以下にする手法としては、ポリアミド6樹脂（A）およびポリアミド樹脂（B）の融点以上の温度で溶融混練することが好ましい。ポリアミド6樹脂（A）およびポリアミド樹脂（B）が共に溶融している状態で混練することにより、ポリアミド6樹脂（A）中に、ポリアミド樹脂（B）を、500nm以下の平均分散粒子径で、均一に分散させることができる。ポリアミド樹脂（B）がポリアミド610樹脂である場合、溶融混練温度としては、230℃以上が好ましく、235℃以上がより好ましく、240℃以上が最も好ましい。また、溶融混練温度の上限は、300℃以下が好ましく、290℃以下がより好ましく、280℃以下が最も好ましい。

[0057] ポリアミド樹脂組成物におけるポリアミド樹脂の融点は、ポリアミド6樹脂（A）の融点以上であることが好ましく、ポリアミド6樹脂（A）の融点+1℃以上がより好ましく、ポリアミド6樹脂（A）の融点+3℃以上がさらに好ましい。ここで、ポリアミド樹脂組成物におけるポリアミド樹脂の融点とは、ポリアミド樹脂組成物の融点を測定した際に観測される、ポリアミド樹脂由来の融点のことである。ポリアミド樹脂組成物におけるポリアミド樹脂の融点が、ポリアミド6樹脂（A）単独の場合の融点以上であることは、ポリアミド樹脂（B）がポリアミド6樹脂（A）中に均一に分散していることを意味する。それによって、結晶化速度をより向上させることができる。また、ポリアミド樹脂組成物の融点は、ポリアミド6樹脂（A）の融点+20℃以下が好ましく、ポリアミド6樹脂（A）の融点+15℃以下がより好ましく、ポリアミド6樹脂（A）の融点+10℃以下がさらに好ましい。ポリアミド樹脂組成物の融点がポリアミド6樹脂（A）の融点+20℃以下であれば、ポリアミド樹脂組成物を製造する際のポリアミド樹脂組成

物の溶融滞留安定性を維持しながら、本発明の効果を奏することができる。

[0058] ここで、ポリアミド樹脂組成物中におけるポリアミド樹脂の融点は、ポリアミド6樹脂（A）およびポリアミド樹脂（B）のDSC測定による融点と同様に測定することができる。まず、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製DSC-7）を用い、2点校正（インジウム、鉛）、ベースライン補正を行う。サンプル量を8～10mgとして、昇温速度20℃/分の条件で昇温して得られる融解曲線の最大値を示す温度より15℃高い温度で1分間保持した後、20℃/分の降温速度で30℃まで冷却し、さらに30℃で1分間保持した後、20℃/分の速度で2回目の昇温工程を行う。この2回目の昇温工程において観測されるポリアミド樹脂の融解吸熱ピーク温度をポリアミド樹脂の融点とする。ただし、ピークが2つ以上観測される場合には、融解吸熱ピークの大きい方に対応する温度を、ポリアミド樹脂組成物中におけるポリアミド樹脂の融点とする。

[0059] また、ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度は、ポリアミド6樹脂（A）の降温結晶化温度よりも1℃以上高いことが好ましく、3℃以上高いことがより好ましく、5℃以上高いことがさらに好ましい。ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度がポリアミド6樹脂（A）の降温結晶化温度よりも1℃以上高ければ、ポリアミド樹脂組成物の溶融状態からの冷却過程において、ポリアミド6樹脂（A）の結晶化速度よりもポリアミド樹脂組成物の結晶化速度が速くなることにより、緻密で均一な結晶が形成されやすくなる。ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度は、180℃以上が好ましく、183℃以上がより好ましく、185℃以上がさらに好ましい。一方、ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度は、ポリアミド6樹脂（A）の融点+15℃以下が好ましく、ポリアミド6樹脂（A）の融点+12℃以下がより好ましく、ポリアミド6樹脂（A）の融点+10℃以下がさらに好ましい。ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度が、ポリアミド6樹脂（A）の融点+15℃以下であれば、ポリアミド樹脂組成物を製造する際のポリアミド樹脂組成物の溶融滞留安定性を維持しながら、本発明の効果を奏することができる。

[0060] なお、本発明において、ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度は、ポリアミド6樹脂（A）およびポリアミド樹脂（B）のDSC測定による降温結晶化温度と同様に測定することができる。まず、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製DSC-7）を用い、2点校正（インジウム、鉛）、ベースライン補正を行う。サンプル量を8～10mgとして、昇温速度20℃/分の条件で昇温して得られる融解曲線の最大値を示す温度より15℃高い温度で1分間保持した後、20℃/分の降温速度で30℃まで冷却したときに観測される結晶化発熱ピーク温度を降温結晶化温度とする。ただし、ピークが2つ以上観測される場合には、結晶化発熱ピークの大きい方に対応する温度を、ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度とする。

[0061] ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度を上記範囲にする手段としては、例えば、前述の好ましいポリアミド樹脂組成物を用いる方法などが挙げられる。

[0062] 次に、本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の熱可塑性ポリアミド樹脂組成物の製造方法としては、特に制限はなく、例えば、ポリアミド6樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）および必要に応じて耐衝撃材（C）やその他成分を一括混練する方法、ポリアミド6樹脂（A）を溶融した後にポリアミド樹脂（B）および必要に応じて耐衝撃材（C）やその他成分を混練する方法、ポリアミド6樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）を溶融してから必要に応じて耐衝撃材（C）やその他成分を混練する方法などが挙げられる。混練装置としては、例えば、バンバリーミキサー、ロール、押出機等の公知の混練装置を採用することができる。本発明のポリアミド樹脂組成物に耐衝撃材（C）および各種添加剤類などのその他成分を配合する場合、これらを任意の段階で配合することができる。例えば、二軸押出機により本発明のポリアミド樹脂組成物を製造する場合、ポリアミド6樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）を配合する際に耐衝撃材（C）、その他の成分を同時に配合する方法や、ポリアミド6樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）を溶融混練中にサイドフィード等の手法により耐衝撃材（C）およびそ

の他の成分を配合する方法や、予めポリアミド6樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）を溶融混練した後に耐衝撃材（C）およびその他の成分を配合する方法や、予め、ポリアミド6樹脂（A）に耐衝撃材（C）およびその他の成分を配合して溶融混練後、ポリアミド樹脂（B）を配合する方法などが挙げられる。

[0063] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、任意の方法により成形して成形品を得ることが可能である。成形方法としては、例えば、押出成形、射出成形、中空成形、カレンダー成形、圧縮成形、真空成形、発泡成形、ブロー成形、回転成形等が挙げられる。成形形状としては、例えば、ペレット状、板状、繊維状、ストランド状、フィルムまたはシート状、パイプ状、中空状、箱状等の形状が挙げられる。

[0064] 本発明の成形品は、高圧水素の充填および放圧を繰り返しても欠陥点の発生が抑制される優れた特徴を活かして、高圧水素に触れる成形品に用いられる。ここでいう高圧水素に触れる成形品とは、常圧以上の圧力の水素に触れる成形品である。高圧水素の充填および放圧を繰り返したときの欠陥点の発生を抑制する効果を奏することから、圧力20MPa以上の水素に触れる成形品用途に好ましく用いられ、30MPa以上の水素に触れる成形品用途により好ましく用いられる。一方、圧力200MPa以下の水素に触れる成形品用途に好ましく用いられ、150MPa以下の水素に触れる成形品用途により好ましく用いられ、100MPa以下の水素に触れる成形品用途にさらに好ましく用いられる。高圧水素に触れる成形品としては、例えば、高圧水素用開閉バルブ、高圧水素用逆止弁、高圧水素用減圧弁、高圧水素用圧力調整弁、高圧水素用シール、高圧水素用ホース、高圧水素用タンク、高圧水素用タンクライナー、高圧水素用パイプ、高圧水素用パッキン、高圧水素用圧力センサ、高圧水素用ポンプ、高圧水素用チューブ、高圧水素用レギュレーター、高圧水素用フィルム、高圧水素用シート、高圧水素用繊維、高圧水素用継ぎ手等が挙げられる。中でも、高圧水素用開閉バルブ、高圧水素用逆止弁、高圧水素用減圧弁、高圧水素用圧力調整弁、高圧水素用タンク、高圧水

素用タンクライナー、高圧水素用パッキン、高圧水素用圧力センサ、高圧水素用ポンプ、高圧水素用レギュレーター、高圧水素用継ぎ手等の高圧水素容器およびその周辺部品に好ましく使用することができる。これらの中でも、高圧水素用タンクに特に好ましく用いることができる。

[0065] 特に好ましい態様は、樹脂製ライナーの外側を炭素繊維強化樹脂で補強してなる高圧水素用タンクの樹脂製ライナーとして、本発明のポリアミド樹脂組成物からなるタンクライナーを使用する態様である。すなわち、本発明の高圧水素用タンクは、本発明のポリアミド樹脂組成物からなるタンクライナーの表層に、炭素繊維強化樹脂（CFRP）補強層が積層されてなる、高圧水素用タンクである。

[0066] タンクライナーの表層に、CFRP補強層を積層していることにより、高圧に耐えうる強度や弾性率を発現させることができるので好ましい。CFRP補強層は、炭素繊維とマトリクス樹脂により構成される。炭素繊維としては、曲げ特性および強度の観点から、炭素繊維単体の引張弾性率が50～700GPaのものが好ましく、比剛性の観点をも考慮すると、200～700GPaのものがより好ましく、コストパフォーマンスの観点をも考慮すると200～450GPaのものが最も好ましい。また、炭素繊維単体の引張強さは、1500～7000MPaが好ましく、比強度の観点から、3000～7000MPaが好ましい。また、炭素繊維の密度は、1.60～3.00が好ましく、軽量化の観点から1.70～2.00がより好ましく、コストパフォーマンスの面より1.70～1.90が最も好ましい。さらに、炭素繊維の繊維径は、一本当たり5～30 μ mが好ましく、取り扱い性の観点から5～20 μ mがより好ましく、さらに軽量化の観点から、5～10 μ mが最も好ましい。炭素繊維を単体で用いても良いし、炭素繊維以外の強化繊維を組み合わせて用いてもよい。炭素繊維以外の強化繊維としては、ガラス繊維やアラミド繊維などが挙げられる。また、炭素繊維とマトリックス樹脂の割合を炭素繊維強化樹脂層材料中の炭素繊維の体積分率Vfで規定すると、剛性の観点からVfは20～90%が好ましく、生産性や要求剛性の観

点からVfが40～80%であることが好ましい。

[0067] CFRP補強層を構成するマトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂であっても熱可塑性樹脂であってもよい。マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂の場合、その主材は、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂などを例示することができる。これらの1種類だけを使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。エポキシ樹脂が特に好ましい。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、イソシアネート変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂などがあげられる。熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂に採用する場合、熱硬化性樹脂成分に適切な硬化剤や反応促進剤を添加することが可能である。

[0068] マトリックス樹脂が熱可塑性樹脂の場合、その主材は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン樹脂、AS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、PPS樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂などが例示できる。これら熱可塑性樹脂は、単独でも、2種類以上の混合物でも、共重合体でも良い。混合物の場合には相溶化剤を併用しても良い。また、難燃剤として臭素系難燃剤、シリコン系難燃剤、赤燐などを加えても良い。

[0069] CFRP補強層を高圧水素用タンクライナーの表層に積層する方法としては、公知のフィラメントワインディング（以下FW）法、テープワインディング（以下TW）法、シートワインディング（以下SW）法、ハンドレイアップ法、RTM法などを例示することができる。これら成形法のうち、単一の方法のみで成形してもよいし、2種類以上の成形法を組み合わせで成形しても良い。特性の発現性や生産性および成形性の観点から、FW法、TW法およびSW法から選ばれた方法が好ましい。これらFW法、SW法およびTW法は、基本的には、ストランド状の炭素繊維にマトリックス樹脂を付与し

てライナーに積層するという観点では、同一の成形法であり、炭素繊維をライナーに対して、フィラメント（糸）形態、テープ（糸をある程度束ねたテープ状）形態およびシート（テープをある程度束ねたシート状）形態のいずれの形態で巻き付けるかによって名称が異なる。ここでは、最も基本的なFW法に関して詳細を説明するが、TW法やSW法にも適用できる内容である。

[0070] FW法において、マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂の場合、あらかじめ樹脂を塗布した状態（未硬化）の炭素繊維を直接ライナーに巻き付けることも可能であるし、ライナーに巻き付ける直前に炭素繊維に樹脂を塗布することも可能である。これらの場合、ライナーに炭素繊維および未硬化のマトリックス樹脂を巻き付けた後、樹脂を硬化させるためにバッチ炉（オーブン）や連続硬化炉などで使用樹脂に適した条件での樹脂硬化処理を行う必要がある。

[0071] FW法において、マトリックス樹脂が熱可塑性樹脂の場合、あらかじめ樹脂が塗布（含浸）された炭素繊維を直接ライナーに巻き付けて高圧水素用タンク形状とすることが可能である。この場合、ライナーに巻き付ける直前に、樹脂が塗布された炭素繊維を、熱可塑性樹脂の融点以上に昇温することが必要である。また、ライナーに巻き付ける直前に、炭素繊維に溶融させた熱可塑性樹脂を塗布することも可能である。この場合、熱硬化性樹脂に適用したような樹脂硬化工程は不要である。

[0072] 前記FW法、TW法、SW法などで本発明の高圧水素用タンクを得る場合、最も重要なことは、炭素繊維の繊維配向設計である。FW法、TW法およびSW法では、炭素繊維ストランド（連続繊維）や予め炭素繊維ストランドに樹脂を含浸させたプリプレグなどを、ライナーに巻き付けて成形する。設計時にはライナー胴部における連続繊維方向と積層厚みを設計ファクターとして、要求特性を満足する剛性および強度を満足するように設計することが好ましい。

[0073] また、高圧水素用タンクとしては、バルブがインサート成形によりタンク

ライナーにインサートされていることが好ましい。インサート成形によりバルブをタンクライナーと一体化することにより、高圧水素の気密性が高まるので好ましい。ここでバルブは、高圧水素の充填口や放出口の役割を成す。バルブとして使用される金属部品の材質としては、炭素鋼、マンガン鋼、クロムモリブデン鋼、ステンレス鋼、アルミニウム合金等を例示できる。炭素鋼として、圧力配管用炭素鋼鋼管、高圧配管用炭素鋼鋼管、低温配管用鋼管、機械構造用炭素鋼鋼材を例示できる。マンガン鋼では、高圧ガス容器用継目無鋼管、機械構造用マンガン鋼鋼材、マンガクロム鋼鋼材を例示できる。クロムモリブデン鋼や低合金鋼では、高圧ガス容器用継目無鋼管、機械構造用合金鋼鋼管、ニッケルクロムモリブデン鋼鋼材、クロムモリブデン鋼材を例示できる。ステンレス鋼では、圧力用ステンレス鋼鍛鋼品、配管用ステンレス鋼管、ステンレス鋼棒、熱間圧延ステンレス鋼板および鋼帯、冷間圧延ステンレス鋼板および鋼帯を例示できる。アルミニウム合金では、アルミニウムおよびアルミニウム合金の板、条、棒、線、継目無管、鍛造品を例示できる。また、炭素鋼に対しては、焼きなまし、焼きならし、マンガン鋼に対しては、焼きならし、焼き入れ焼きもどし、クロムモリブデン鋼や低合金鋼に対しては、焼き入れ焼きもどし、ステンレス鋼に対しては固溶化処理、アルミニウム合金に対しては、焼き入れ焼きもどしを施した材料を適用しても良い。さらに、アルミニウム合金に対しては、溶体化処理およびT 6 時効処理を施したものを適用しても良い。

[0074] 本発明の高圧水素用タンクの最も好ましい態様は、本発明のポリアミド樹脂組成物からなるタンクライナーの表層に、CFRP補強層が積層されてなり、かつ該タンクライナーにバルブがインサートされてなる、高圧水素用タンクである。

実施例

[0075] 以下、実施例を挙げて本発明の効果をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。各実施例および比較例における評価は、次の方法で行った。

[0076] (1) 高压水素の充填および放圧繰り返し特性

各実施例および比較例により得られたペレットから、住友重機械工業（株）製射出成形機「SU75DUZ-C250」を用いて、シリンダー温度：240℃、金型温度：80℃、射出速度10mm/秒、保圧15MPa、保圧時間15秒、冷却時間15秒の成形条件で、直径29mm、高さ12.6mmの円柱状試験片を射出成形した。

[0077] 得られた試験片について、ヤマト科学（株）製「TDM1000-IS」を用いてX線CT解析を行い、欠陥点の有無を観察した。欠陥点のない試験片をオートクレーブに入れた後、オートクレーブ中に水素ガスを圧力30MPaまで3分間かけて注入し、2時間保持した後、1分間かけて常圧になるまで減圧した。これを1サイクルとして700サイクル繰り返した。700サイクル繰り返し後の試験片について、ヤマト科学（株）製「TDM1000-IS」を用いてX線CT解析を行い、10μm以上の欠陥点の有無を観察した。

[0078] (2) 融点および降温結晶化温度

各実施例および比較例により得られたペレットについて、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製DSC-7）を用い、2点校正（インジウム、鉛）、ベースライン補正を行った後、サンプル量を8~10mgとして、昇温速度20℃/分の条件で昇温して得られる融解曲線の最大値を示す温度より15℃高い温度で1分間保持した後、降温速度20℃/分の条件で30℃まで冷却した。この冷却工程において観測された結晶化発熱ピーク温度を降温結晶化温度とした。さらに、30℃で1分間保持した後、20℃/分の速度で2回目の昇温工程を行った。この2回目の昇温工程において、観測された融解吸熱ピーク温度を融点とした。また、各実施例および比較例において配合したポリアミド6樹脂（A）およびポリアミド樹脂（B）についても、同様にして降温結晶化温度および融点を測定した。

[0079] (3) 光散乱測定におけるインバリアントQの立ち上がり時間

各実施例および比較例により得られたペレットについて、8~10mgを

カバーガラスに挟み、リンカム社製ホットステージ「CSS-450W」に供し、温度250℃で30秒保持し、サンプルを溶融させた。その後、20℃/分の速度で、180℃まで降温させた。その際、大塚電子株式会社製高分子フィルムダイナミックス解析装置「DYNA-3000」を使用し、モード：1次元スキャン（1×512）、X方向：中央部4素子分を積算し1データとしてカウント、NDフィルター：5%、測定間隔：1秒、露光時間：500ミリ秒、ゴニオ角度：20度の条件で、降温開始時点を0とした時の、インバリアントQの立ち上がり時間を計測した。

[0080] (4) 耐ヒートサイクル性

各実施例および比較例により得られたペレットを、日精樹脂工業（株）製射出成形機「NEX1000」を用いて、シリンダー温度：240℃、金型温度：80℃、射出速度100mm/秒、冷却時間20秒の成形条件で、47mm×47mm×27mmの金属コアに厚み1.5mmでオーバーモールドした。

[0081] 得られた金属/樹脂複合成形品3個を、温度-60℃で1時間静置した後、90℃で1時間静置し、複合成形品を目視観察して割れの有無を判断した。この操作を繰り返し、3個の複合成形品が全て割れるサイクル数が500回以上のものをA、200回～499回のものをB、199回以下のものをCとした。

[0082] (5) ウエルド特性

各実施例および比較例により得られたペレットから、住友重機械工業（株）製射出成形機「SE75DUZ-C250」を用いて、シリンダー温度：240℃、金型温度：80℃、射出速度：40mm/秒、保圧：20MPa、冷却時間：20秒の成形条件で、ダブルゲートのASTM1号ウエルドダンベル成形片（165mm×19mm×3.2mm）を射出成形した。

[0083] 得られたウエルドダンベル成形片5本について、10mm/分の速度で引張試験を実施し、母材破壊した、すなわちウエルド以外の部分で破壊した本数を計数した。母材破壊した本数が多いほど、ウエルド引張特性に優れている。

ることを意味する。

[0084] (6) ポリアミド6樹脂(A)中における結晶化促進剤の平均分散粒子径
各実施例および比較例により得られたペレットから、ウルトラマイクロームを用いて超薄切片を切り出し、その超薄切片について、リンタングステン酸での染色を行った後、日立製作所社製H-7100型透過型電子顕微鏡を用いて、3万5千倍に拡大して観察を行った。結晶化促進剤の平均分散粒子径については画像解析にて算出した。画像解析の方法としては、Scion Corporation社製画像解析ソフト「Scion Image」を使用して、電子顕微鏡写真中に存在する結晶化促進剤の長径および短径の平均値を算出し、長径と短径の平均値として平均分散粒子径を算出した。なお、結晶化促進剤とは、実施例では、ポリアミド樹脂(B)を意味し、比較例2ではPA66、比較例3、4では有機核剤、比較例5、6、12では無機核剤、比較例7、8、10ではPA610、比較例9ではPA6/66共重合体、比較例11ではPA46を意味する。

[0085] 各実施例および比較例に用いた原料と略号を以下に示す。

PA6: ポリアミド6樹脂(融点223℃、降温結晶化温度175℃、樹脂濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中25℃における相対粘度2.70、インバリアントQの立ち上がり時間175秒)

PA66: ポリアミド66樹脂(融点263℃、降温結晶化温度225℃、樹脂濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中25℃における相対粘度2.70)

PA610: ポリアミド610樹脂(融点226℃、降温結晶化温度187℃、樹脂濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中25℃における相対粘度3.50)

PA46: ポリアミド46樹脂(融点290℃、降温結晶化温度257℃、樹脂濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中25℃における相対粘度3.20)

PA6/PA410共重合体: ポリアミド6/ポリアミド410共重合体(

融点 232℃、降温結晶化温度：194℃、樹脂濃度 0.01g/ml の 98%濃硫酸溶液中 25℃における相対粘度 3.50)

PA6/PA66 共重合体：ポリアミド6/ポリアミド66 共重合体（融点 190℃、降温結晶化温度：122℃、樹脂濃度 0.01g/ml の 98%濃硫酸溶液中 25℃における相対粘度 4.20)

有機核剤：N,N',N"-トリリス（2-メチルシクロヘキサン-1-イル）プロパン-1-2-3 トリイルカルボキサミド「リカクリア」（登録商標）PC-1」（新日本理化（株）製）

無機核剤1：タルク「MicroAce」（登録商標）P-6」（日本タルク（株）製、メジアン径（D50）4.0μm）

無機核剤2：マイクロタルク「NanoAce」（登録商標）D-600」（日本タルク（株）製、メジアン径（D50）0.5μm）

耐衝撃材1：無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体「タフマー」（登録商標）MH7020」（三井化学（株）製）

耐衝撃材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「ボンドファースト」（登録商標）7L」（住友化学（株）製）

耐衝撃材3：アイオノマー「ハイミラン」（登録商標）1706」（デュポン（株）製）。

[0086] [実施例1～9、比較例1～12]

表1および表2記載の各原料を、シリンダー温度を240℃に設定し、ニーディングゾーンを1つ設けたスクリュアレンジとし、スクリュア回転数を150rpmとした2軸スクリュア押出機（JSW社製TEX30α-35BW-7V）（L/D=45（なお、ここでのLは原料供給口から吐出口までの長さである））に供給して溶融混練した。20kg/hの速度でダイから吐出されたガットを、10℃に温調した水を満たした冷却バス中を10秒間かけて通過させることにより急冷した後、ストランドカッターでペレタイズし、ペレットを得た。得られたペレットを、真空乾燥機で、温度80℃、12時間真空乾燥し、乾燥後ペレットを用いて、前述の方法により評価し

た結果を表 1 および表 2 に記載した。また、実施例 4 の光散乱測定におけるインバリアント Q の立ち上がり時間測定結果を図 1 に示した。

[0087]

[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	実施例9
組成	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	重量部	0.01	0.1	1	3	—	5	3	3	3
	重量部	—	—	—	—	3	—	—	—	—
	重量部	—	—	—	—	—	—	11	—	—
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	11	—
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	11
評価結果	欠陥点	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	ポリアミド樹脂組成物の融点	225	226	227	229	230	226	228	227	226
	ポリアミド樹脂組成物の降溫結晶化温度	180	182	184	187	185	181	185	184	183
	インバリアントQの立ち上がり時間	170	169	168	163	167	170	164	166	166
	耐ヒートサイクル性	C	C	C	C	C	C	A	B	B
	ウエルドダベンベル成形品の引張特性	3/5	4/5	4/5	5/5	4/5	3/5	5/5	4/5	4/5
	結晶化促進剤の平均分散粒子径	165	172	187	225	264	340	206	210	212

[0088]

[表2]

【表2】

組成	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
PA6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PA66	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PA610	-	-	-	-	-	0.001	10	-	-	33	-	-
PA46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-
PA6/PA66共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	32	-	-	-
有機核剤	-	-	0.1	3	-	-	-	-	-	-	-	-
無機核剤1	-	-	-	-	0.1	3	-	-	-	-	-	-
無機核剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
耐衝撃材1	-	-	-	-	-	-	-	-	28	17	11	11
耐衝撃材3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	-	-
欠陥点	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
ポリアミド樹脂組成物の融点	223	223	224	225	224	225	224	225	222	225	225	225
ポリアミド樹脂組成物の降溫結晶化温度	175	178	177	179	180	183	175	176	124	173	177	185
インバリアントQの立ち上がり時間	175	173	173	173	167	168	174	173	190	174	173	167
耐ヒートサイクル性	C	C	C	C	C	C	C	C	B	B	B	B
ウエルドダムベンル成形片の引張特性	2/5	2/5	1/5	1/5	0/5	0/5	2/5	2/5	0/5	0/5	0/5	0/5
結晶化促進剤の平均分散粒子径	-	710	545	622	3750	5120	155	525	-	780	808	932

評価結果

[0089] 以上の結果から、ポリアミド6樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）を配合して得られたポリアミド樹脂組成物は結晶化速度が速く、かかるポリアミド樹脂組成物を成形して得られる成形品は、高圧水素の充填および放圧を繰り返しても欠陥点の発生が抑制されており、かつウエルド特性に優れることがわかった。

[0090] さらに、耐衝撃材（C）を配合して得られたポリアミド樹脂組成物を成形して得られる成形品は、耐ヒートサイクル性に優れていることがわかった。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、結晶化速度が速く、高圧水素の充填および放圧を繰り返しても欠陥点の発生が抑制され、さらに射出成形品の重要機械特性であるウエルド特性に優れた成形品を得ることができる。本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品は、これらの特性を活かして高圧水素に触れる成形品に広く用いることができる。

符号の説明

[0092] 1 インバリアントQの立ち上がり時間

請求の範囲

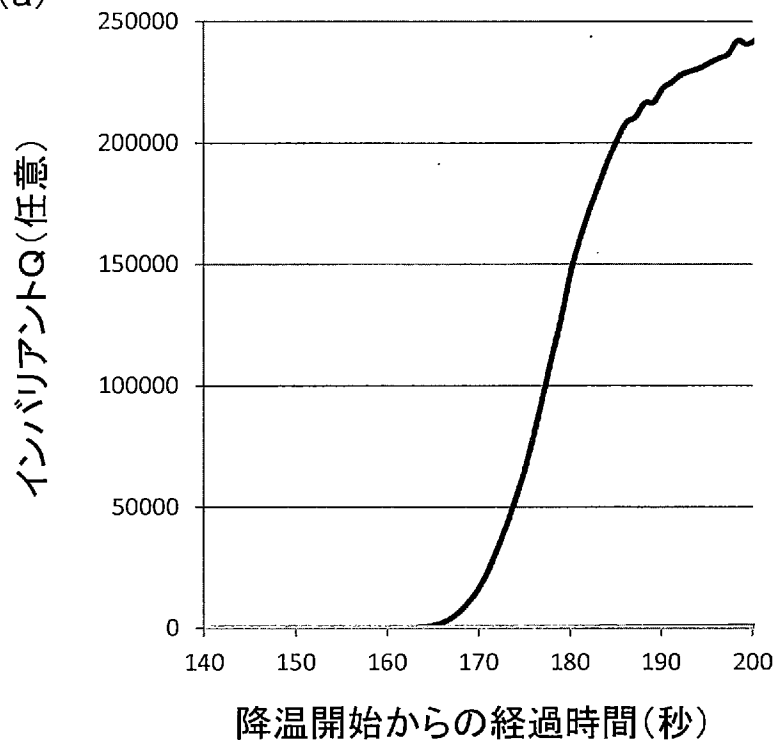
- [請求項1] ポリアミド6樹脂（A）、および、DSC測定による融点がポリアミド6樹脂（A）の融点+20℃以下であり、かつDSC測定による降温結晶化温度がポリアミド6樹脂（A）の降温結晶化温度より高いポリアミド樹脂（B）を配合してなるポリアミド樹脂組成物であって、かつ、ポリアミド6樹脂（A）100重量部に対して、ポリアミド樹脂（B）を0.01～5重量部配合してなる、高圧水素に触れる成形品用のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項2] ポリアミド樹脂（B）が、ポリアミド610樹脂である、請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3] さらに、ポリアミド6樹脂（A）100重量部に対して、耐衝撃材（C）を1～50重量部配合してなる、請求項1～2いずれか記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記耐衝撃材（C）が、不飽和カルボン酸および／またはその誘導体で変性されたエチレン／ α -オレフィン共重合体を含む、請求項3記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] 光散乱測定において、温度250℃から20℃／分の速度で冷却して測定した際の、ポリアミド樹脂組成物のインバリアントQの立ち上がり時間が、ポリアミド6樹脂（A）のインバリアントQの立ち上がり時間よりも短い、請求項1～4いずれか記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] 透過型電子顕微鏡により観察される、ポリアミド6樹脂（A）中におけるポリアミド樹脂（B）の平均分散粒子径が500nm以下である、請求項1～5いずれか記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる、高圧水素に触れる成形品。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか記載のポリアミド樹脂組成物からなる、高圧水素用タンクライナー。

- [請求項9] 請求項1～6のいずれか記載のポリアミド樹脂組成物からなるタンクライナーの表層に、炭素繊維強化樹脂補強層が積層されてなる、高圧水素用タンク。
- [請求項10] タンクライナーにバルブがインサートされてなる、請求項9記載の高圧水素用タンク。

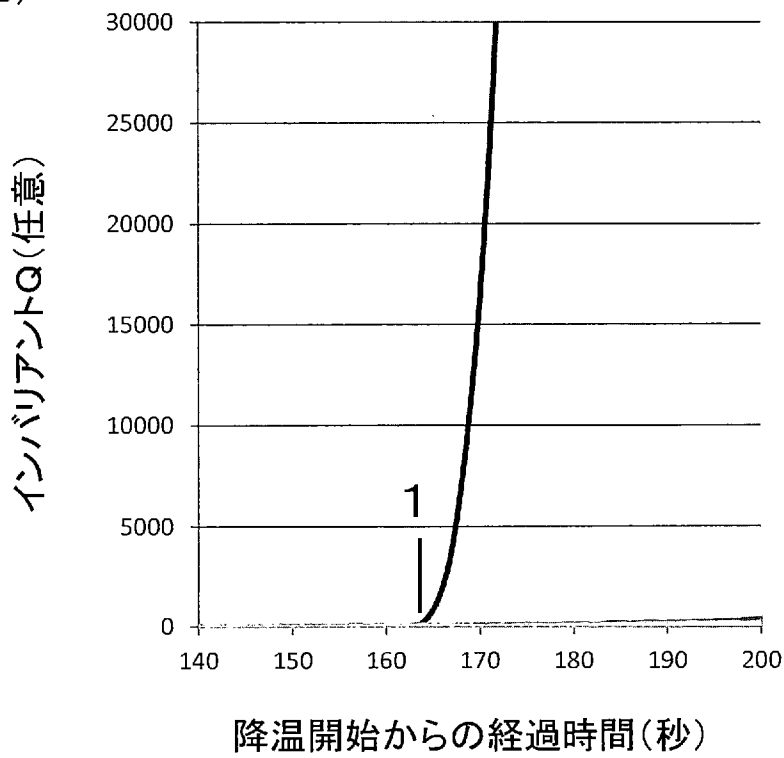
[図1]

【図1】

(a)



(b)



15150

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/080093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L77/02(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, C08L77/06(2006.01)i, F17C1/16
(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)
C08L77/02, C08L23/26, C08L77/06, F17C1/16

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-197085 A (Yazaki Corp.), 11 July 2003 (11.07.2003), entire text & US 2005/0059767 A1 entire text & WO 2003/056595 A1 & EP 1467395 A1 & DE 60226776 D & CA 2471823 A	1-10
A	JP 2005-054087 A (Mitsubishi Engineering- Plastics Corp.), 03 March 2005 (03.03.2005), entire text (Family: none)	1-10

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 06 January 2016 (06.01.16)	Date of mailing of the international search report 19 January 2016 (19.01.16)
---	--

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/JP2015/080093

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 2012-062417 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2013-227556 A (Toray Industries, Inc.), 07 November 2013 (07.11.2013), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2003-105095 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 09 April 2003 (09.04.2003), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 8-047972 A (Unitika Ltd.), 20 February 1996 (20.02.1996), entire text & US 5612105 A entire text & EP 685510 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L77/02(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, C08L77/06(2006.01)i, F17C1/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L77/02, C08L23/26, C08L77/06, F17C1/16

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)

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 2003-197085 A (矢崎総業株式会社) 2003.07.11, 全文 & US 2005/0059767 A1 全文 & WO 2003/056595 A1 & EP 1467395 A1 & DE 60226776 D & CA 2471823 A	1-10
A	JP 2005-054087 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2005.03.03, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2012-062417 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2012.03.29, 全文 (ファミリーなし)	1-10

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

06.01.2016

国際調査報告の発送日

19.01.2016

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)

山村 周平

4 J

5282

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-227556 A (東レ株式会社) 2013. 11. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-105095 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2003. 04. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 8-047972 A (ユニチカ株式会社) 1996. 02. 20, 全文 & US 5612105 A 全文 & EP 685510 A1	1-10