

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し、詳しくは、パラキシリレンジアミン単位と炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位とを主成分として含有してなるポリアミド樹脂に関する。

背景技術

- [0002] ナイロン6やナイロン66に代表される結晶性の脂肪族ポリアミド樹脂は、韌性、耐化学薬品性、電気特性等の優れた特性や、溶融成形加工の容易性から、衣料等の繊維用途やエンジニアリングプラスチックとして自動車部品、機械部品、電気電子機器部品等の用途に幅広く利用されている。しかし、耐熱性不足や、吸水の影響による寸法安定性不良、機械的強度不足により、当該用途での使用範囲が制限されるという課題がある。特に近年、金属代替が進む自動車部品用途や、急速な半導体技術の進展に伴う、表面実装技術関連の電気電子部品用途においては、その要求性能は高く、従来の脂肪族ポリアミド樹脂の使用が困難であることが多い。このように耐熱性、寸法安定性、機械的性能に優れたポリアミド樹脂が望まれている。
- [0003] その中で、メタキシリレンジアミンとアジピン酸とから得られる芳香族ポリアミド（以下、ナイロンMXD6と称する）は、従来の脂肪族ポリアミド樹脂と比較して高強度、高弾性率、低吸水性という特長を有しており、金属代替や、軽量小型化を要求される自動車部品や電気電子機器部品へ利用されている。
- [0004] ナイロンMXD6の結晶化速度は、ナイロン6やナイロン66と比較して遅い。それゆえ、ナイロンMXD6では、射出成形の際に金型内で結晶化し難く、薄肉成形が困難であり、得られる成形品に反りが生じる等の問題があった。そのためナイロンMXD6を成形材料として用いるためには、高い結晶化速度を有するナイロン66やタルク粉末を配合して結晶化速度を増大さ

せたり、金型温度を高くしたりして成形性を改良する必要がある。例えば特許文献1には、ナイロンMXD6、ナイロン66及びガラス繊維を配合してなるポリアミド樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、ナイロン66を配合した場合、ナイロンMXD6単独の場合に比べて吸水環境での物性変化が大きくなり、また、タルク粉末を配合した場合、機械強度が低下するため、いずれも配合量に制限があった。

[0005] また、特許文献2には、ポリアミド分子鎖中に剛直な分子構造を導入することで結晶性を高めるべく、パラキシリレンジアミン15～65モル%及びメタキシリレンジアミン85～35モル%からなるジアミンと、脂肪族ジカルボン酸45～80モル%及びテトラカルボン酸等の芳香族カルボン酸20～55モル%からなるジカルボン酸とから形成されるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂が開示されている。

[0006] ところで、メタキシリレン基やパラキシリレン基を含有するポリアミドは、ベンジルメチレン基でラジカルが生成しやすく、ナイロン6等のポリアミドと比較して熱安定性が低い。このため、従来からポリマー製造時あるいは押出成形加工時における熱安定性向上に関わる提案が多くなってきた。

[0007] 例えば、製造工程においてゲルの少ないポリアミドを得るためには、ポリアミドの製造工程における熱履歴を極力少なくしつつ速やかに所望の分子量に到達するよう重縮合を進めることが重要である。ポリアミドの製造工程における熱履歴を少なくする方法としてはアミド化反応を速やかに進行させるため、重縮合系内に触媒効果を有する化合物を添加することが効果的である。

[0008] アミド化反応に対して触媒効果を有する化合物としては、リン原子含有化合物が広く知られている。ポリアミドの重縮合に際してリン原子含有化合物及びアルカリ金属化合物を添加する方法が過去に提案されている（例えば、特許文献3参照）。リン原子含有化合物はポリアミドのアミド化反応を促進するだけでなく、重縮合系内に存在する酸素によるポリアミドの着色を防止する酸化防止剤としての効果を発揮するため、適切な添加量を選択すれば

ゲルが少なく色調に優れたポリアミドを得ることができる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特公昭54-32458号公報

特許文献2：特許第3456501号公報

特許文献3：特開昭49-45960号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] ところが、パラキシリレンジアミン単位と炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位とを主成分として含有してなるポリアミドの場合、リン原子含有化合物として通常用いられている次亜リン酸ナトリウムを重縮合工程で添加しても、アミド化反応が促進されず、高分子量のポリアミドを得るために長時間の反応が必要となるためゲル化を招き、また、ポリアミドの着色を防止する酸化防止剤としての効果が得られないといった課題があった。

[0011] 本発明の課題は、パラキシリレンジアミンと炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸とを主成分として含有してなり、ゲルが少なく色調が良好なポリアミド樹脂を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、下記〔1〕～〔4〕に関する。

〔1〕パラキシリレンジアミン単位を70モル%以上含むジアミン単位と炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位を70モル%以上含むジカルボン酸単位とを含有してなるポリアミド樹脂であって、

リン原子濃度が50～1000ppmであり、かつJIS-K-7105の色差試験におけるYI値が10以下である、ポリアミド樹脂。

〔2〕前記〔1〕に記載のポリアミド樹脂100質量部及び結晶化核剤0.01～2質量部を含有するポリアミド樹脂組成物。

〔3〕前記〔1〕に記載のポリアミド樹脂の製造方法であって、パラキシリ

レンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とをリン原子含有化合物（A）の存在下で熔融重縮合する工程を含み、

前記リン原子含有化合物（A）が、次亜リン酸のアルカリ土類金属塩、亜リン酸のアルカリ金属塩、亜リン酸のアルカリ土類金属塩、リン酸のアルカリ金属塩、リン酸のアルカリ土類金属塩、ピロリン酸のアルカリ金属塩、ピロリン酸のアルカリ土類金属塩、メタリン酸のアルカリ金属塩及びメタリン酸のアルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である、ポリアミド樹脂の製造方法。

〔4〕前記〔1〕に記載のポリアミド樹脂又は前記〔2〕に記載のポリアミド樹脂組成物を含んでなる成形品。

発明の効果

[0013] 本発明のポリアミド樹脂は、ゲルが少なく色調が良好である。また、本発明のポリアミド樹脂は、耐熱性、機械物性（力学強度、靱性、耐衝撃性）、耐薬品性、低吸水性、成形性、軽量性等の諸物性に優れ、フィルム、シート、チューブや繊維の形態に成形加工可能であり、種々の産業、工業及び家庭用品に好適に用いることができる。具体的には、高い耐熱性や低い吸水性が要求される種々の電子部品や表面実装部品、高い結晶化速度、高い到達結晶化度や低吸水性が要求される小型・薄肉の成形品、耐熱性能や剛性が要求される自動車の前照灯反射板、エンジン周辺部品等の自動車部品に特に好適に用いることができる。また、本発明のポリアミド樹脂は、摺動特性にも優れるため、軸受け、歯車、ブッシュ、スペーサー、ローラー、カム等の各種摺動材に好適に用いることができ、また、パリソン特性にも優れ、熔融粘度の温度依存性が小さく、吹込成形品として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0014] <ポリアミド樹脂>

本発明のポリアミド樹脂は、パラキシリレンジアミン単位を70モル%以上含むジアミン単位と炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位を70

モル%以上含むジカルボン酸単位とを含有してなる。ここで、ジアミン単位とは原料ジアミン成分に由来する構成単位を指し、ジカルボン酸単位とは原料ジカルボン酸成分に由来する構成単位を指す。

ジアミン単位中のパラキシリレンジアミン単位は、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、100モル%が最も好ましい。ジカルボン酸単位中の炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位は、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、100モル%が最も好ましい。

[0015] 本発明のポリアミド樹脂は、パラキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを特定のリン原子含有化合物の存在下で重縮合させることにより得られる。

[0016] 本発明のポリアミド樹脂の原料のジアミン成分は、パラキシリレンジアミンを70モル%以上含む、80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上がより好ましく、100モル%が特に好ましい。ジアミン成分中のパラキシリレンジアミンを70モル%以上とすることで、得られるポリアミド樹脂は高融点、高結晶性を示し、パリソ特性、耐熱性、耐薬品性等に優れ、低い吸水性を有するポリアミド樹脂として種々の用途に好適に用いることができる。原料のジアミン成分中のパラキシリレンジアミン濃度が70モル%未満の場合、耐熱性、耐薬品性が低下し、吸水性が増大する。

[0017] パラキシリレンジアミン以外の原料ジアミン成分としては、1,4-ジタリジン、1,6-ヘキサジン、1,8-オクタジン、1,6-ヘキサジン、1,12-ドデカジン、1,5-ヘンタジン、2,2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサジン、2,2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサジン、2,2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサジン、2-メチル-1,8-オクタジン、5-メチル-1,9-ノナジン等の脂肪族ジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサ、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサ、シクロヘキサジン、メチルシクロヘキサ

サンジアミン、イソホロンジアミン等の脂環式ジアミン、メタキシリレンジアミン等の芳香族ジアミン、あるいはこれらの混合物が例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0018] 本発明のポリアミド樹脂の原料のジカルボン酸成分は、炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含み、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、100モル%が特に好ましい。炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上とすることで、得られるポリアミド樹脂は熔融加工時の流動性、高い結晶性、低吸水性を示し、耐熱性、耐薬品性、成型加工性、寸法安定性に優れるポリアミドとして種々の用途に好適に用いることが可能となる。原料ジカルボン酸成分中の炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸濃度が70モル%未満の場合、耐熱性、耐薬品性、成型加工性が低下する。

[0019] 炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、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、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸等が例示できる。中でもアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸及びドデカン二酸からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、特に好ましくはセバシン酸及び／又はアゼライン酸である。炭素数が5以下の脂肪族ジカルボン酸は、ジカルボン酸の融点、沸点が低いために重縮合反応時に反応系外に留出してジアミンとジカルボン酸の反応モル比が崩れ、得られるポリアミドの機械物性や熱安定性が低くなる。炭素数が19以上の脂肪族ジカルボン酸は、ポリアミド樹脂の融点が大きく低下し、耐熱性が得られなくなる。

[0020] 炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸以外の原料ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、2,4-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサン

ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-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, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、あるいはこれらの混合物が例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0021] 前記のジアミン成分及びジカルボン酸成分以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸類もポリアミド樹脂を構成する共重合成分として使用できる。

[0022] 本発明のポリアミド樹脂の重縮合時に分子量調整剤として、ポリアミドの末端アミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能化合物を少量添加してもよい。使用できる化合物としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸等の脂肪族モノカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、ナフタレンカルボン酸等の芳香族モノカルボン酸、ブチルアミン、アミルアミン、イソアミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン等の脂肪族モノアミン、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン等の芳香脂肪族モノアミン、あるいはこれらの混合物が例示できるがこれらに限定されるものではない。

[0023] 本発明のポリアミド樹脂の重縮合時に分子量調節剤を使用する場合、好適な使用量については、用いる分子量調節剤の反応性や沸点、反応条件等により異なるものとなるが、通常、原料ジアミン成分とジカルボン酸成分との合計に対して0.1～10質量%程度である。

[0024] リン原子含有化合物をポリアミドの重縮合系内に添加することで、重縮合反応の触媒として作用し、また、重縮合系内に存在する酸素によるポリアミドの着色を防止することができる。本発明では、パラキシリレンジアミン単位と炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位とを主成分として含有してなるポリアミドの製造工程において、特定のリン原子含有化合物の存在下で重縮合を行うことで、ゲルや着色の少ない外観良好なポリアミド樹脂を得

ることができる。

本発明のポリアミド樹脂の重縮合系内に添加されるリン原子含有化合物（A）としては脱水縮合以外の分解反応が起こる温度が（ポリアミド樹脂組成物の融点－20℃）以上であることが好ましく、さらには（樹脂組成物の融点－10℃）以上であることが好ましく、樹脂組成物の融点以上であることが特に好ましい。分解反応が起こる温度が（樹脂組成物の融点－20℃）以上のリン原子含有化合物を添加することにより、重縮合反応の触媒効果を適切に発揮することができ、また、重縮合系内に存在する酸素によるポリアミドの着色を防止する酸化防止剤としての効果を適切に発揮することができる。

[0025] リン原子含有化合物（A）としては、次亜リン酸のアルカリ土類金属塩、亜リン酸のアルカリ金属塩、亜リン酸のアルカリ土類金属塩、リン酸のアルカリ金属塩、リン酸のアルカリ土類金属塩、ピロリン酸のアルカリ金属塩、ピロリン酸のアルカリ土類金属塩、メタリン酸のアルカリ金属塩及びメタリン酸のアルカリ土類金属塩が挙げられる。

具体的には、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸リチウム、亜リン酸水素リチウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸水素マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸水素カルシウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素二マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸水素二カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸二水素リチウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸リチウム、メタリン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸マグネシウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸リチウム、あるいはこれらの混合物が例示できる。これらの中でも、次亜リン酸カルシ

ウム、次亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸水素カルシウム、リン酸二水素カルシウムが好ましく、次亜リン酸カルシウムがより好ましい。なお、これらのリン原子含有化合物（A）は水和物であってもよい。

[0026] 本発明のポリアミド樹脂の重縮合系内に添加するリン原子含有化合物（A）の添加量は、ポリアミド樹脂組成物中のリン原子濃度換算で50～1000ppmとなる量であり、50～400ppmであることが好ましく、60～350ppmであることがより好ましく、70～300ppmであることが特に好ましい。樹脂組成物中のリン原子濃度が50ppm未満の場合は、酸化防止剤としての効果を十分に得ることができず、ポリアミド樹脂組成物が着色する傾向がある。また、樹脂組成物中のリン原子濃度が1000ppmを超える場合は、ポリアミド樹脂組成物のゲル化反応が促進され、リン原子含有化合物（A）に起因すると考えられる異物が成形品中に混入する場合があります、成形品の外観が悪化する傾向がある。

[0027] また、本発明のポリアミド樹脂の重縮合系内には、リン原子含有化合物（A）と併用して重合速度調整剤（B）を添加することが好ましい。重縮合中のポリアミドの着色を防止するためにはリン原子含有化合物（A）を十分な量存在させる必要があるが、ポリアミドのゲル化を招くおそれがあるため、アミド化反応速度を調整するためにも重合速度調整剤（B）を共存させることが好ましい。

重合速度調整剤（B）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及びアルカリ土類金属酢酸塩が挙げられ、アルカリ金属水酸化物やアルカリ金属酢酸塩が好ましい。本発明で用いることのできる重合速度調整剤（B）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

、あるいはこれらの混合物が挙げられる。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、酢酸カリウムが好ましく、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カルリウムがより好ましい。

[0028] 重縮合系内に重合速度調整剤 (B) を添加する場合、アミド化反応の促進と抑制のバランスの観点から、リン原子含有化合物 (A) のリン原子と重合速度調整剤 (B) のモル比 (= [重合速度調整剤 (B) の物質質量] / [リン原子含有化合物 (A) のリン原子の物質質量]) (以下、(B) / (A) 比と表す。) が 0.3 ~ 1.0 となるようにすることが好ましく、さらには 0.4 ~ 0.95 であることが好ましく、0.5 ~ 0.9 であることが特に好ましい。

[0029] 本発明のポリアミド樹脂の重合方法としては、(a) 溶融状態における重合、(b) 溶融状態で重縮合して低分子量のポリアミドを得た後に固相状態で加熱処理するいわゆる固相重合、(c) 溶融状態で重縮合して低分子量のポリアミドを得た後湿練押出機を使用して溶融状態で高分子量化する押出重合等の任意の方法を用いることができる。

[0030] 溶融状態における重縮合方法は特に限定されるものではないが、ジアミン成分とジカルボン酸成分とのナイロソ塩の水溶液を加圧下で加熱し、水及び縮合水を除きながら溶融状態で重縮合させる方法、ジアミン成分を溶融状態のジカルボン酸に直接加えて、常圧または水蒸気加圧雰囲気下で重縮合する方法を例示できる。ジアミンを溶融状態のジカルボン酸に直接加えて重合する場合、反応系を均一な液状状態で保つためにジアミン成分を溶融ジカルボン酸相に連続的に加え、生成するオリゴアミド及びポリアミドの融点を下回らないように反応温度を制御しつつ重縮合が進められる。上記の重縮合方法によって製品を得るにあたり、品種の切り替え等で装置内を洗浄する場合にトリエチレンジグリコール、エチレンジグリコール、メタキシリレンジアミン等を使用することができる。

[0031] 溶融重縮合で得られたポリアミド樹脂は一旦取り出され、ペレット化され

た後、乾燥して使用される。また更に重合度を高めるために固相重合してもよい。乾燥乃至固相重合で用いられる加熱装置としては、連続式の加熱乾燥装置やタンヅルドライヤー、コニカルドライヤー、ロータリードライヤー等と称される回転ドラム式の加熱装置及びナウタミキサーと称される内部に回転翼を備えた円錐型の加熱装置が好適に使用できるが、これらに限定されることなく公知の方法、装置を使用することができる。特にポリアミドの固相重合を行う場合は、上述の装置の中で回転ドラム式の加熱装置が、系内を密閉化でき、着色の原因となる酸素を除去した状態で重縮合を進めやすいことから好ましく用いられる。

[0032] 本発明のポリアミド樹脂は着色が少なく、ゲルの少ないものである。また、本発明のポリアミド樹脂は、JIS-K-7105の色差試験におけるY値が10以下であり、6以下が好ましく、5以下がより好ましく、1以下が更に好ましい。ポリアミドのY値が10を超えるものは、後加工によつて得られる成形品が黄色味がかつたものとなり、その商品価値が低くなるため好ましくない。

[0033] ポリアミド樹脂の重合度の指標としてはいくつがあるが、相対粘度は一般的に使われるものである。本発明のポリアミド樹脂の相対粘度は、成形品の外観や成形加工性の観点から、1.8～4.2であることが好ましく、1.9～3.5であることがより好ましく、2.0～3.0であることが更に好ましい。尚、ここで言う相対粘度は、ポリアミド1gを9.6%硫酸100mLに溶解し、キヤノンエンスケ型粘度計にて25℃で測定した落下時間（t）と、同様に測定した9.6%硫酸そのものの落下時間（t₀）の比であり、下記式（1）で示される。

$$\text{相対粘度} = t / t_0 \quad \dots (1)$$

[0034] ポリアミドは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定における数平均分子量（M_n）が10,000～50,000の範囲であることが好ましく、12,000～40,000の範囲であることがより好ましく、14,000～30,000の範囲であることが更に好ましい。M_nを上記範囲に

することで、成形品とした場合の機械的強度が安定し、また成形性の上でも加工性良好となる適度な溶融粘度を持つものとなる。

また、分散度（重量平均分子量／数平均分子量＝ M_w/M_n ）は1.5～5.0の範囲が好ましく、1.5～3.5の範囲がより好ましい。分散度を上記範囲とすることにより溶融時の流動性や溶融粘度の安定性が増し、溶融混練や溶融成形の加工性が良好となる。また靱性が良好であり、耐吸水性、耐薬品性、耐熱老化性といった諸物性も良好となる。

[0035] <ポリアミド樹脂組成物>

本発明のポリアミド樹脂は、本発明のポリアミド樹脂に要求される性能に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、高分子材料に一般に用いられている各種添加剤を配合してポリアミド樹脂組成物とすることができる。添加剤の具体例としては、酸化防止剤、着色剤、光安定化剤、艶消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、結晶化核剤、可塑剤、ナノフィラー等の充填剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤、離型剤等を例示できるが、これらに限定されることなく、種々の材料を混合してもよい。

[0036] （酸化防止剤）

酸化防止剤としては、銅系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン酸化防止剤系、リン系酸化防止剤、チオ系酸化防止剤等を例示することができる。

[0037] （結晶化核剤）

本発明のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物が表面実装部品用樹脂組成物である場合、添加剤として結晶化核剤を含むことが好ましい。結晶化核剤としてはポリアミド樹脂の結晶化核剤として用いられうる任意の化合物を使用することができる。

結晶化核剤としては、金属酸化物、無機酸金属塩、有機酸金属塩、粘土類等が挙げられる。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化アンチモン、アルミナ、シリカ、酸化チタン等が挙げられる。無機

酸金属塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸鉛、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。有機酸金属塩としては、スルホン酸塩、サリチル酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、シュウ酸塩、酒石酸塩等が挙げられる。粘土類としては、タルク、マイカ、カオリン、炭素粉、石膏等が挙げられる。

[0038] 結晶化核剤の添加量は、樹脂組成物の各種性能を損なわない範囲であれば特に制限無く使用できるが、ポリアミド100質量部に対して結晶化核剤の総添加量が好ましくは0.01~2質量部、より好ましくは0.02~1.0質量部である。添加量がこの範囲であれば、機械物性に悪影響を及ぼすことなく耐熱性や吸水性を向上させることができる。

[0039] (充填剤)

充填剤としては、粉末状、繊維状、クロス状等の各種形態を有する充填剤を用いることができる。

粉末充填剤としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、窒化ホウ素、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸アルミニウム、アスベスト、ガラスビーズ、ガラスフレーク、モンモリロナイト、カオリン、膨潤性フッ素雲母系鉱物等の層状ケイ酸塩、クレー、石膏、カーボンブラック、グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン等を例示できる。

繊維状充填剤としては、有機系及び無機系の繊維状充填剤が挙げられる。有機系の繊維状充填剤としては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド樹脂、ポリメタフェニレンテレフタルアミド樹脂、ポリパラフェニレンイソフタルアミド樹脂、ポリメタフェニレンイソフタルアミド樹脂、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸またはイソフタル酸との縮合物から得られる繊維等の全芳香族ポリアミド繊維（アラミド繊維）や、全芳香族液晶ポリエステル繊維、セルロース繊維等を例示できる。無機系の繊維状充填剤としては

、ガラス繊維、炭素繊維、ホウ素繊維等を例示できる。これらの繊維状充填剤は、クロス状等に二次加工されていてもよい。また、鋼、SUS、黄銅、銅等の金属繊維、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、石膏、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、セピオライト、ゾノトライト、ワラストナイト等の無機化合物ウイスキーもしくは針状結晶等を例示できる。

[0040] これらの充填剤として、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤等で表面処理したものを使用することもできる。充填剤の表面をこれらのカップリング剤で処理したものを使用すると、得られる成形品の力学特性が優れるので好ましい。シランカップリング剤としては、特にアミノシラン系のカップリング剤が好ましい。

これらの充填剤は、1種または2種以上混合して使用することができる。上記の粉末充填剤と、上記の繊維状充填剤との組み合わせで使用するにより、成形性、表面美麗性、力学特性、及び耐熱性に優れたポリアミド樹脂組成物を得ることができる。

本発明のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物が摺動部品用樹脂組成物である場合、これらの中でもガラス繊維、炭素繊維及び無機化合物のウイスキーもしくは針状結晶が好適に用いられる。また、繊維状充填剤は、樹脂との密着向上のための表面処理や、ハンドリング性改良のための収束や収束剤処理が施されていてもよい。また、繊維状充填剤以外にも、不定形状やウイスキーでないかアスペクト比が低くて補強効果のない充填材を、成型精度や表面平滑性のために併用することも可能である。

[0041] 充填剤の含有量は、樹脂組成物の各種性能を損なわない範囲であれば特に制限無く使用できるが、成形性、力学特性、熱変形性等のバランスの観点から、樹脂組成物中、樹脂100質量部に対して好ましくは1～200質量部、より好ましくは1～150質量部、特に好ましくは2～100質量部である。

[0042] (難燃剤)

難燃剤としては、臭素化ポリマー、酸化アンチモン、金属水酸化物等を例

示することができる。

[0043] (滑剤)

滑剤としては固体潤滑剤を用いることができる。固体潤滑剤の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体等のフッ素系樹脂、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、黒鉛、カーボンブラック、二硫化モリブデン、三酸化モリブデン、アラミド樹脂等の全芳香族ポリアミド樹脂、シリコーン、銅鉛合金、二硫化タングステン、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、窒化ホウ素等の粉末あるいはこれらの混合物が例示できるがこれらに限定されるものではない。

本発明のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物が摺動部品用樹脂組成物である場合、これらの中でもフッ素系樹脂、黒鉛、二硫化モリブデン、導電性もしくは顔料用粒状カーボンブラック、アラミド樹脂及びチッ化ホウ素が好ましく、フッ素系樹脂、導電性もしくは顔料用粒状カーボンブラック及び黒鉛が特に好ましい。フッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレンが特に好ましい。

[0044] 離型剤としては、具体的には、長鎖アルコール脂肪酸エステル、分岐アルコール脂肪酸エステル、グリセライド、多価アルコール脂肪酸エステル、高分子複合エステル、高級アルコール、ケトンワックス、モンタンワックス、シリコンオイル、シリコンガム、あるいはこれらの混合物が例示できるがこれらに限定されるものではない。

本発明のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物が摺動部品用又は吹込成形品用樹脂組成物である場合、成形時の離型性を向上させるため、離型剤を含有することが好ましい。本発明のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物が摺動部品用樹脂組成物である場合、摺動性改良の効果も併せ持つように比較的多く添加することが好ましい。

[0045] 離型剤の添加量は、樹脂組成物の各種性能を損なわない範囲であれば特に制限無く使用でき、一般的には、ポリアミド100質量部に対して好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.1～2質量部である。本発明の

ポリアミド樹脂を含む樹脂組成物が摺動部品用樹脂組成物である場合、ポリアミド 100 質量部に対して好ましくは 0.05～7 質量部、より好ましくは 0.5～5 質量部である。本発明のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物が吹込成形品用樹脂組成物である場合、ポリアミド 100 質量部に対して好ましくは 0.1～2 質量部、より好ましくは 0.01～5 質量部である。

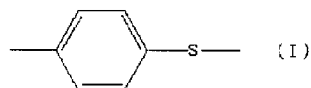
[0046] 本発明のポリアミド樹脂は、更に、他種ポリマー等を添加することもできる。また、ナイロン 6 T やナイロン 22 等の高融点ポリマーも使用でき、2 種類以上を組み合わせ使用することもできる。

また、本発明のポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、PPE（ポリフェニルエーテル）、ポリフェニレンスルフィド、変性ポリオレフィン、PES（ポリエーテルスルホン）、PEI（ポリエーテルイミド）、LCP（液晶ポリマー）、熔融液晶高分子等の、耐熱性の熱可塑性樹脂及びこれらの樹脂の変性物等を配合することもできる。

[0047] （ポリフェニレンスルフィド）

本発明のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物に配合しうるポリフェニレンスルフィドは、下記一般式（I）で示される構造単位を全構造単位の好ましくは 70 モル%以上、より好ましくは 90 モル%以上有する重合体である。

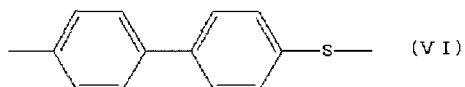
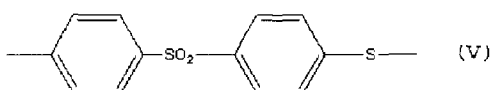
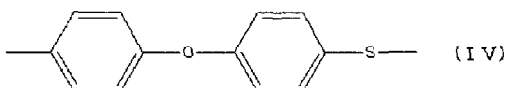
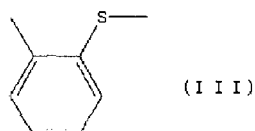
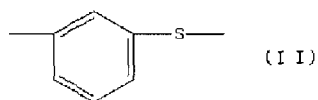
[化1]



[0048] 本発明のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物に配合しうるポリフェニレンスルフィドとしては、前記一般式（I）で示される構造単位を単独で有する重合体の他に、下記一般式（II）～（VI）で示される構造単位を例示でき、これらのうち 1 種または 2 種以上を含んでもよい。

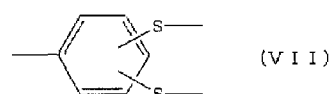
[0049]

[化2]



[0050] ポリフェニレンスルフィドは、さらに下記一般式 (V I I) で示されるような三官能の構造単位を、全構造単位の 10 モル%以下の量を含んでいてもよい。

[化3]



[0051] 上記一般式 (I) ~ (V I I) で示される構成単位は、芳香族環にアルキル基、ニトロ基、フェニル基またはアルコキシル基等の置換基を有していてもよい。

[0052] 本発明のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物に配合しうるポリフェニレンスルフィドとしては、フローテスターを使用して、荷重 20 kg、温度 300 °C で測定した粘度が、好ましくは 100 ~ 10000 poise、より好ましくは 200 ~ 5000 poise、更に好ましくは 300 ~ 3000 poise の範囲内にあることが好ましい。前記ポリフェニレンスルフィドは、任意の方法により調製することができる。

[0053] 本発明のポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物において、本発明のポリアミド樹脂と前記ポリフェニレンスルフィドとの質量比は、耐熱性の観点から、好ましくは5 : 95 ~ 99.9 : 0.1、より好ましくは5 : 95 ~ 95 : 5、更に好ましくは20 : 80 ~ 80 : 20である。

[0054] (変性ポリオレフィン)

変性ポリオレフィンとしては、ポリオレフィンを α 、 β -不飽和カルボン酸あるいはそのエステル、金属塩誘導体で共重合により改質したものや、カルボン酸または酸無水物等をポリオレフィンにグラフト導入して改質したものが使用できる。具体的にはエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体、エチレン・1-デゼン共重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン・1-ヘキセン共重合体、プロピレン・1-オクテン共重合体、プロピレン・1-デゼン共重合体、プロピレン・1-ドデゼン共重合体、エチレン・プロピレン・1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

[0055] 本発明のポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物において、変性ポリオレフィンの配合量は、機械的強度、耐衝撃性、耐熱性等の観点から、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0.5 ~ 50質量部、より好ましくは1 ~ 45質量部、更に好ましくは5 ~ 40質量部である。

[0056] (溶融液晶高分子)

溶融液晶高分子としては、溶融相において液晶を形成する（すなわち光学的異方性を示す）性質を有しており、ペンタフルオロフェノール中60℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1 ~ 5 dl/gであることが好ましい。

溶融液晶高分子の代表的な例として、実質的に芳香族ヒドロキシカルボン

酸単位からなるポリエステル；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位及び芳香族ジオール単位からなるポリエステル；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位及び脂肪族ジオール単位からなるポリエステル；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族アミノカルボン酸単位からなるポリエステルアミド；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位及び芳香族ジアミン単位からなるポリエステルアミド；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族アミノカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位及び芳香族ジオール単位からなるポリエステルアミド；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族アミノカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位及び脂肪族ジオール単位からなるポリエステルアミド等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

[0057] 溶融液晶高分子を構成する芳香族ヒドロキシカルボン酸単位としては、例えば、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、7-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等から誘導される単位を例示できる。

芳香族ジカルボン酸単位としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、クロロ安息香酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸等から誘導される単位を例示できる。

芳香族ジオール酸単位としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルスルホン等から誘導される単位を例示できる。

脂肪族ジオール酸単位としては、例えば、エチレングリコール、プロピレ

ングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等から誘導される単位を例示できる。

芳香族アミノカルボン酸単位としては、例えば、p-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-アミノ-2-ナフトエ酸等から誘導される単位を例示できる。

芳香族ジアミン単位としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン等から誘導される単位を例示できる。

[0058] 熔融液晶高分子の好ましい具体例としては、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸単位及び6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸単位からなるポリエステル；p-ヒドロキシ安息香酸単位、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル単位及びテレフタル酸単位からなるポリエステル；p-ヒドロキシ安息香酸単位、エチレングリコール単位及びテレフタル酸単位からなるポリエステル；p-ヒドロキシ安息香酸単位、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸単位及びp-アミノ安息香酸単位からなるポリエステルアミドを例示できる。

[0059] 本発明のポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物において、熔融液晶高分子の配合量は、成形加工性、成形品の寸法安定性や耐薬品性等の観点から、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0.1~200質量部、より好ましくは0.5~150質量部、更に好ましくは1~100質量部である。

[0060] ポリアミド樹脂に添加剤や樹脂を配合する方法は特に限定されず、所望の方法で行うことができる。例えば、添加剤をポリアミド樹脂の重縮合反応時に添加してもよく、また、ポリアミド樹脂に添加剤及び樹脂を所定量配合して熔融混練したり、ドライブレンドしたりすることもできる。

熔融混練には従来公知の方法で行うことができる。例えば単軸や2軸の押

出機、ニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサー、ベント式押出機又はこれに類似した装置を用いて、加熱下に溶融混練する方法が例示できる。一括で押出機根元から全ての材料を投入して溶融混練してもよいし、先ず樹脂成分を投入して溶融しながらサイドフィードした繊維状充填材と混練する方法により、ペレットを製造してもよい。また、異なる種類のコンパウンド物をペレット化した後にペレットブレンドしてもよいし、一部の粉末成分や液体成分を別途ブレンドする方法でもよい。

[0061] <成形品>

本発明のポリアミド樹脂及びこれを含む樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形、押出成形、圧縮成形、延伸、真空成形等の公知の成形方法により、所望の形状の成形体を製造することができる。エンジニアリングプラスチックとして成形体のみならず、フィルム、シート、中空容器、繊維、チューブ等の形態にも成形可能であり、産業資材、工業材料、家庭用品等に好適に使用することができる。

[0062] 本発明のポリアミド樹脂及びこれを含む樹脂組成物を含んでなる成形品としては、電気電子部品、摺動部品、吹込成形品、自動車部品等の種々の用途に好適に用いることができる。

電気電子部品の具体例としては、コネクタ、スイッチ、ICやLEDのハウジング、ソケット、リレー、抵抗器、コンデンサー、キャパシター、コイルボビン等のプリント基板に実装する電気電子部品が挙げられる。

摺動部品具体例としては、軸受け、歯車、ブッシュ、スペーサー、ローラー、カム等の各種摺動材が挙げられる。

自動車用部品の具体例としては、エンジンマウント、エンジンカバー、トルクコントロールレバー、ウィンドレギュレーター、前照灯反射板、ドアミラーステイ等が挙げられる。

実施例

[0063] 以下実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例において各種測定は

以下の方法により行った。

[0064] (1) ポリアミドの相対粘度

ポリアミド 1 g を精秤し、96%硫酸 100 ml に 20~30℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に溶液 5 ml を取り、25℃の恒温槽中で 10 分間放置後、落下時間 (t) を測定した。また、96%硫酸そのものの落下時間 (t₀) も同様に測定した。t 及び t₀ から下記式 (1) により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = t / t_0 \cdots (1)$$

[0065] (2) ポリアミドペレットの Y I 値

JIS-K-7105 に準じて、反射法により Y I 値を測定した。Y I 値が高い値を示すほど、黄色く着色しているものと判断される。Y I 値の測定装置は、日本電色工業社製の色差測定装置 (型式: Z-Σ80 Color Measuring System) を使用した。

[0066] (3) リン原子濃度

蛍光 X 線分析によりリン原子濃度を測定した。測定装置は株式会社リガク製 ZSX primus (商品名) を使用した。分析条件は管球: Rh4 kW、雰囲気: 真空、分析窓: ポリエステルフィルム 5 μm、測定モード: EZ スキャン、測定径: 30 mm φ で行った。計算は株式会社リガク製ソフトにより SQX 計算を行った。

[0067] (4) ポリアミドの末端アミノ基、末端カルボキシル基濃度

末端アミノ基濃度 ([NH₂] μeq/g)

ポリアミド 0.05~0.5 g を精秤し、フェノール/エタノール = 4/1 容量溶液 30 ml に 20~50℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、攪拌しつつ N/100 塩酸水溶液で中和滴定して求めた。

末端カルボキシル基濃度 ([COOH] μeq/g)

ポリアミド 0.05~0.5 g を精秤し、ベンジルアルコール 30 ml に窒素気流下 160~180℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、窒素気流下 80℃以下まで冷却し、攪拌しつつメタノールを 10 ml 加え、N/10

0 水酸化ナトリウム水溶液中で中和滴定して求めた。

[0068] (5) ガル浸透クロマトグラフィー (GPC)

GPC測定は、昭和電工社製 Showdex GPC SYSTEM-11 (商品名) にて行った。溶媒にはヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) を用い、サンプルのポリアミド10gのHFIPに溶解させ、測定に用いた。測定条件は、測定カラムとして、同社製GPC標準カラム (カラムサイズ $300 \times 8.0 \text{ mm}$ I.D.) のHFIP-806M (商品名) を2本、リフレインスカラムHFIP-800 (商品名) を2本用い、カラム温度 40°C 、溶媒流量 1.0 mL/min とした。標準試料にはPMMA (ポリメタクリル酸メチル) を使用し、データ処理ソフトは同社製SIC-480II (商品名) を使用して数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) を求めた。

[0069] (6) DSC (示差熱走査熱量計)

試料の融点、結晶化温度及び融解、結晶化熱量については、JIS K-7121、K-7122に準じて行った。装置は島津製作所製DSC-60 (商品名) を使用した。

[0070] (7) 溶融粘度、溶融粘度保持率

測定装置は、(株) 東洋精機製のキャピログラフD-1 (商品名) を使用し、ダイ: $1 \text{ mm} \phi \times 10 \text{ mm}$ 長さ、見かけのせん断速度 $100/\text{sec}$ 、測定温度 300°C 、サンプル水分 1000 ppm 以下の条件で測定した。また、溶融粘度の温度依存性は以下の装置を使用し、各樹脂の融点 $+10^\circ\text{C}$ と融点 $+20^\circ\text{C}$ の温度で粘度を測定した。

測定装置: レオメーター ARES (商品名、レオメトリック サイエントフィックス社製)

プレート: パラレルプレート (上: 25 mm 、下: 40 mm)

ギヤツプ長: 0.5 mm 、試料量: 400 mg 、測定周波数: 10 rad/s

[0071] (8) 成形品の機械物性

射出成形機（ファナック 100 α 、商品名、ファナック社製）にて融点より 20℃高い温度にて溶融し、射出圧力 600 kgf/cm²、射出時間 1.0 sec、金型温度 120℃の条件で、表 1 に示す寸法の射出成形片をそれぞれ得た。得られた射出成形片は 160℃、1 時間熱風乾燥機中にてアニール処理を施した後、絶対乾燥状態で、表 1 に示す試験を行った。

[表1]

表 1

試験項目	試験方法	試験片寸法
引張強度	J I S K-7113 (IS0527 準拠)	J I S 1号ダンベル 3mm厚 (IS03167 ダンベル片)
引張弾性率	同上	同上
引張伸び	同上	同上
荷重たわみ温度	A 法 : ASTM D648 準拠 荷重 18.6 kgf/cm ²	127×12.7×6.4mm
	B 法 : IS075 準拠	80×10×4mm
耐衝撃強度	IS0179 準拠	80×10×4mm

[0072] (9) 吸水物性

上記 (8) と同様の条件で射出成形機にて作製した直径 50 mm (約 2 インチ) × 3 mm 厚円盤型の試験片について、絶対乾燥状態の質量を秤量した後、常圧沸騰水に浸漬し、経時的な質量変化を測定し、質量変化がなくなった時点での吸水率を平衡吸水率とした。また、上記 (8) で作製した引張試験片を同様の条件で沸騰水に浸漬した後に引張試験を実施し、絶対乾燥状態からの強度、弾性率の保持率を求めた。

[0073] (10) 半田耐熱性

260℃に加熱した半田中に 10 秒間浸漬し、浸漬後の試験片の変形及び表面状態の変化を以下の基準で評価した。

A : 試験片が全く変形せず、かつ、試験片の表面状態が変化しない。

B : 試験片が溶融して変形する、又は試験片の表面にフクレと呼ばれる損傷が生じる。

[0074] (11) 摺動性

鈴木式摺動試験機を使用して樹脂リング対樹脂リングで摺動試験を行った。摺動面はエメリー#1200番にて研磨し、装置下側にセットした。接触面積：2 cm²、面圧力：0.49 MPa、速度：100 m/s、摺動時間：8時間で比摩耗量の測定を行った。

[0075] <実施例 101>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下装置及び窒素導入管、ストランドダイヤを備えた内容積50リットルの反応容器に、精秤したセバシン酸（伊藤製油株式会社製、製品名セバシン酸TA）8950 g（44.25 mol）を、リン原子含有化合物（A）として次亜リン酸カルシウム12.54 g（0.074 mol）、重合速度調整剤（B）として酢酸ナトリウム6.45 g（0.079 mol）を秤量して仕込んだ（次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比（B）／（A）比）は0.5）。反応容器内を十分に窒素置換した後、窒素で0.3 MPaに加圧し、攪拌しながら160℃に昇温してセバシン酸を均一に溶融した。次いでパラキシリレンジアミン（三菱ガス化学株式会社製）6026 g（44.25 mol）を攪拌下で170分を要して滴下した。この間、反応容器内温は281℃まで連続的に上昇させた。滴下工程では圧力を0.5 MPaに制御し、生成水は分縮器及び冷却器を通して系外に除いた。分縮器の温度は145～147℃の範囲に制御した。パラキシリレンジアミン滴下終了後、0.4 MPa/hの速度で降圧し、60分間で常圧まで降圧した。この間に内温は299℃まで昇温した。その後0.002 MPa/minの速度で降圧し、20分間で0.08 MPaまで降圧した。その後攪拌装置のトルクが所定の値となるまで0.08 MPaで反応を継続した。0.08 MPaでの反応時間は10分であった。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイヤからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約13 kgのポリアミド（PA101）を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計90分であった。

ポリアミド（PA101）の相対粘度は2.47、数平均分子量M_nは2

0000、 M_w/M_n は2.6、 η 1値は0.7、リン原子濃度は330 p
 mであった。

[0076] <実施例 102>

次亜リン酸カルシウムの配合量を6.28 g (0.037 mol)、酢酸
 ナトリウムの配合量を3.03 g (0.037 mol) (次亜リン酸カルシ
 ウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 (B) / (A) 比)は0.5
 にそれぞれ変更したこと以外は実施例 101と同様にして溶融重縮合を行
 い、約13 kgのポリアミド (PA102)を得た。パラキシリレンジアミ
 ン滴下終了以降に要した反応時間は合計110分であった。

ポリアミド (PA102)の相対粘度は2.46、数平均分子量 M_n は2
 8000、 M_w/M_n は2.8、 η 1値は2.3、リン原子濃度は169 p
 mであった。

[0077] <実施例 103>

次亜リン酸カルシウムの配合量を3.13 g (0.018 mol)、酢酸
 ナトリウムの配合量を1.51 g (0.018 mol) (次亜リン酸カルシ
 ウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 (B) / (A) 比)は0.5
 にそれぞれ変更したこと以外は実施例 101と同様にして溶融重縮合行い
 、約13 kgのポリアミド (PA103)を得た。パラキシリレンジアミ
 ン滴下終了以降に要した反応時間は合計120分であった。

ポリアミド (PA103)の相対粘度は2.40、数平均分子量 M_n は2
 3000、 M_w/M_n は2.6、 η 1値は5.3、リン原子濃度は77 p
 mであった。合成後の装置はメタキシリレンジアミンを用いて加熱洗浄した
 。装置内に樹脂の残存は見られなかった。

[0078] <実施例 104>

実施例 103で洗浄した装置を使用して 次亜リン酸カルシウムの配合量を
 6.28 g (0.037 mol)、酢酸ナトリウムの配合量を6.28 g (0.077 mol) (次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 (B) / (A) 比)は1.0にそれぞれ変更したこと以外は実

実施例 101と同様に溶解重縮合を行い、約 13 kg のポリアミド (PA 104) を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計 150 分であった。

ポリアミド (PA 104) の相対粘度は 2.15、数平均分子量 M_n は 20000、 M_w/M_n は 3.0、 η 値は 3.1、リン原子濃度は 152 ppm であった。合成後の装置はメタキシリレンジアミンを用いて加熱洗浄した。装置内に樹脂の残存は見られなかった。

[0079] <実施例 105>

実施例 104で洗浄した装置を使用して次亜リン酸カルシウムの配合量を 6.28 g (0.037 mol)、酢酸ナトリウムの配合量を 1.51 g (0.018 mol) (次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 ((B)/(A) 比) は 0.25) にそれぞれ変更したこと以外は実施例 101と同様に溶解重縮合を行い、約 13 kg のポリアミド (PA 105) を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計 80 分であった。

ポリアミド (PA 105) の相対粘度は 2.41、数平均分子量 M_n は 25000、 M_w/M_n は 2.4、 η 値は 2.1、リン原子濃度は 170 ppm であった。合成後の装置はメタキシリレンジアミンを用いて加熱洗浄した。装置内に樹脂の残存は見られなかった。

[0080] <実施例 106>

実施例 105で洗浄した装置を使用して次亜リン酸カルシウムの配合量を 6.20 g (0.036 mol)、酢酸ナトリウムの配合量を 3.60 g (0.044 mol) (次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 ((B)/(A) 比) は 0.6) にそれぞれ変更したこと以外は実施例 101と同様に溶解重縮合を行い、約 13 kg のポリアミド (PA 106) を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計 110 分であった。

ポリアミド (PA 106) の相対粘度は 2.30、数平均分子量 M_n は 2

2000、 M_w/M_n は2.5、YI値は2.5、リン原子濃度は150 ppmであった。合成後の装置はメタキシリレンジアミンを用いて加熱洗浄した。装置内に樹脂の残存は見られなかった。

[0081] <実施例107>

実施例106で洗浄した装置を使用して次亜リン酸カルシウムの配合量を6.20 g (0.036 mol)、酢酸ナトリウムの配合量を5.20 g (0.063 mol) (次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比((B)/(A)比)は0.9)にそれぞれ変更したこと以外は実施例101と同様にして熔融重縮合を行い、約13 kgのポリアミド(PA107)を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計150分であった。

ポリアミド(PA107)の相対粘度は2.12、数平均分子量 M_n は18000、 M_w/M_n は3.1、YI値は3.5、リン原子濃度は148 ppmであった。

[0082] <実施例108>

次亜リン酸カルシウムの配合量を6.28 g (0.037 mol)、重合速度調整剤(B)の種類及び配合量を酢酸カリウム3.72 g (0.038 mol) (次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸カリウムとのモル比((B)/(A)比)は0.5)にそれぞれ変更したこと以外は実施例101と同様にして熔融重縮合を行い、約13 kgのポリアミド(PA108)を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計90分であった。

ポリアミド(PA108)の相対粘度は2.32、数平均分子量 M_n は22000、 M_w/M_n は2.6、YI値は2.5、リン原子濃度は155 ppmであった。

[0083] <実施例109>

リン原子含有化合物(A)の種類及び配合量をリン酸二水素カルシウム・一水和物(M_w : 252.07) 18.40 g (0.073 mol) (リン

酸二水素カルシウム・一水和物のリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 (B) / (A) 比) は 0.5) に変更したこと、並びに 0.08 MPa の反応時間を 20 分に変更したこと以外は実施例 101 と同様にして溶融重縮合を行い、約 13 kg のポリアミド (PA109) を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計 90 分であった。

ポリアミド (PA109) の相対粘度は 2.35、数平均分子量 M_n は 23000、 M_w/M_n は 2.5、 η_{sp}/c 値は 8.5、リン原子濃度は 300 ppm であった。

[0084] <実施例 110>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下装置及び窒素導入管、ストランドダイヤを備えた内容積 50 リットルの反応容器に、精秤したアゼライン酸 83.29 g (44.25 mmol)、リン原子含有化合物 (A) として次亜リン酸カルシウム 6.46 g (0.038 mmol)、重合速度調整剤 (B) として酢酸ナトリウム 3.12 g (0.038 mmol) を秤量して仕込んだ (次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 (B) / (A) 比) は 0.5)。反応容器内を十分に窒素置換した後、窒素で 0.3 MPa に加圧し、攪拌しながら 160°C に昇温してアゼライン酸を均一に溶融した。次いでパラキシリレンジアミン 60.26 g (44.25 mmol) を攪拌下で 170 分を要して滴下した。この間、反応容器内温は 270°C まで連続的に上昇させた。滴下工程では圧力を 0.5 MPa に制御し、生成水は分縮器及び冷却器を通して系外に除いた。分縮器の温度は 145 ~ 147°C の範囲に制御した。パラキシリレンジアミン滴下終了後、0.4 MPa/h の速度で降圧し、60 分間で常圧まで降圧した。この間に内温は 280°C まで昇温した。その後 0.002 MPa/min の速度で降圧し、20 分間で 0.08 MPa まで降圧した。その後攪拌装置のトルクが所定の値となるまで 0.08 MPa で反応を継続した。0.08 MPa での反応時間は 20 分であった。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイヤを取り出し、これをペレット化し、約 13 kg のポリアミド (PA110) を得た。パ

ラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計100分であった。

ポリアミド(PA110)の相対粘度は2.25、数平均分子量 M_n は21000、 M_w/M_n は2.5、YI値は1.5、リン原子濃度は168 ppmであった。

[0085] <実施例111>

リン原子含有化合物(A)の種類及び配合量を亜リン酸カルシウム・一水和物($\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $M_w: 138.07$)10.07g(0.073 mol)、酢酸ナトリウムの配合量を4.42g(0.054 mol)(亜リン酸カルシウム・一水和物のリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比((B)/(A)比)は0.7)にそれぞれ変更したこと以外は実施例110と同様にして熔融重縮合を行い、約13kgのポリアミド(PA111)を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計100分であった。

ポリアミド(PA111)の相対粘度は2.35、数平均分子量 M_n は22000、 M_w/M_n は2.6、YI値は3.2、リン原子濃度は300 ppmであった。

[0086] <参考例101>

次亜リン酸カルシウムの配合量を12.54g(0.074 mol)、酢酸ナトリウムの配合量を1.51g(0.018 mol)(次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比((B)/(A)比)は0.1)にそれぞれ変更したこと以外は実施例101と同様にして熔融重縮合を行った。パラキシリレンジアミン滴下終了後、0.4MPa/hの速度で降圧し、内温は299℃まで昇温したが、60分間で常圧まで降圧する途中で攪拌装置のトルクが急激に上昇し合成の制御が不能となったため降圧を中断し、窒素加圧条件で製品を取り出した。なお、得られたポリアミドの相対粘度は2.72、数平均分子量 M_n は52000、 M_w/M_n は2.8、YI値は2.1、リン原子濃度は310 ppmであった。

[0087] <参考例 102>

次亜リン酸カルシウムの配合量を 6.28 g (0.037 mol)、酢酸ナトリウムの配合量を 12.54 g (0.153 mol) (次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 ((B) / (A) 比) は 2.1) にそれぞれ変更したこと以外は実施例 101 と同様にして熔融重縮合を行った。パラキシリレンジアミン滴下終了以降、合成を継続するも攪拌トルクが十分に上昇せず、240 分後に製品を抜き出した。なお、得られたポリアミドの相対粘度は 1.85、数平均分子量 M_n は 9000、 M_w / M_n は 2.5、YI 値は 8.2、リン原子濃度は 132 ppm であった。

[0088] <比較例 101>

次亜リン酸カルシウム及び酢酸ナトリウムを混合しなかったこと以外は実施例 101 と同様にして熔融重縮合を行い、約 13 kg のポリアミド (PA112) を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計 180 分であった。

ポリアミド (PA112) の相対粘度は 2.31、数平均分子量 M_n は 21000、 M_w / M_n は 3.0、YI 値は 24.8、リン原子濃度は 0 ppm であった。

[0089] <比較例 102>

リン原子含有化合物 (A) の種類及び配合量を次亜リン酸ナトリウム一水和物 15.58 g (0.147 mol) (次亜リン酸ナトリウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 ((B) / (A) 比) は 0.5) に変更したこと以外は実施例 101 と同様にして熔融重縮合を行い、約 13 kg のポリアミド (PA113) を得た。パラキシリレンジアミン滴下終了以降に要した反応時間は合計 180 分であった。

ポリアミド (PA113) の相対粘度は 2.30、数平均分子量 M_n は 16500、 M_w / M_n は 3.8、YI 値は 35.0、リン原子濃度は 28 ppm であった。

[0090] <比較例 103>

次亜リン酸カルシウムの配合量を 49.65 g (0.292 mol)、酢酸ナトリウムの配合量を 23.95 g (0.292 mol) (次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 ((B) / (A) 比) は 0.5) にそれぞれ変更したこと以外は実施例 101 と同様にして熔融重縮合を行った。

しかし、パラキシリレンジアミン滴下終了後、0.4 MPa/h の速度で降圧し、内温は 299℃まで昇温したが、60 分間で常圧まで降圧する途中 30 分で攪拌装置のトルクが急激に上昇し、合成の制御が不能となったため降圧を中断し、窒素加圧条件で製品を取り出した。なお、得られたポリアミドの相対粘度は 2.42、数平均分子量 M_n は 40000、 M_w / M_n は 2.7、YI 値は 0.5、リン原子濃度は 1210 ppm であった。

[0091]

[表2]

表2

比較例	実施例	ジカルボン酸 ジアミン	物質名	添加量 (mol)	リン原子含有化合物(A)		物質名	添加量 (mol)	(B)/(A)比 (mol)	樹脂の 濃度 (ppm)	Y1値
					リン原子 換算	重合速度 調整剤(B)					
比較例 101	実施例 101	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.074	0.147	CH_3COONa	0.079	0.5	330	0.7
比較例 102	実施例 102	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.037	0.074	CH_3COONa	0.037	0.5	169	2.3
比較例 103	実施例 103	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.018	0.037	CH_3COONa	0.018	0.5	77	5.3
参考例 102	実施例 104	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.037	0.074	CH_3COONa	0.077	1.0	152	3.1
参考例 101	実施例 105	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.037	0.074	CH_3COONa	0.018	0.25	170	2.1
参考例 101	実施例 106	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.036	0.073	CH_3COONa	0.044	0.6	150	2.5
参考例 102	実施例 107	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.036	0.073	CH_3COONa	0.063	0.9	148	3.5
実施例 108	実施例 108	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.037	0.074	CH_3COOK	0.038	0.5	155	2.5
実施例 109	実施例 109	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.073	0.146	CH_3COONa	0.079	0.5	300	8.5
実施例 110	実施例 110	7-テトラリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.038	0.076	CH_3COONa	0.038	0.5	168	1.5
実施例 111	実施例 111	7-テトラリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	0.073	0.073	CH_3COONa	0.054	0.7	300	3.2
参考例 101	参考例 101	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.074	0.147	CH_3COONa	0.018	0.1	310	2.1
参考例 102	参考例 102	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.037	0.074	CH_3COONa	0.153	2.1	132	8.2
比較例 101	比較例 101	テバリン酸	PXDA	—	—	—	—	—	—	0	24.8
比較例 102	比較例 102	テバリン酸	PXDA	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.147	0.147	CH_3COONa	0.079	0.5	28	35.0
比較例 103	比較例 103	テバリン酸	PXDA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.292	0.584	CH_3COONa	0.292	0.5	1210	0.5

PXDA: パラキシリンジリン酸
 (B)/(A)比: [重合速度調整剤(B)の物質量]/[リン原子含有化合物(A)のリン原子の物質量]

[0092] リン原子含有化合物を使用した比較例 101 で得られたポリアミド樹脂は、重縮合反応に時間がかり、ゲルが生じ、しかも着色していた。また、リン原子含有化合物として次亜リン酸ナトリウムを使用した比較例 102 で得られたポリアミド樹脂は、使用したリンの 8% しかポリアミド中に有効に存在せず、ポリアミドの着色を防止する酸化防止剤としてほとんど機能せず着色し、外觀の点で劣っていた (実施例 101 ~ 103 では 90 ~ 95% のリンが存在していた。)。また、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が 1000 ppm を超えるようにリン原子含有化合物を過剰に配合した比較例 103 では、重縮合反応が促進されすぎて制御できなかった。

これらに対し、実施例 101～111では、ゲルが少なくかつ着色のない外観が良好なポリアミド樹脂が得られた。

なお、ポリアミドの調製の際には、リン原子含有化合物による反応促進効果を調整するために、重合速度調整剤としてアルカリ化合物を併用するのが好ましい。本発明では、リン原子含有化合物 (A) のリン原子と重合速度調整剤 (B) とのモル比 (B) / (A) 比が 0.3～1.0 であることが好ましい。(B) / (A) 比が 0.3 未満では、重合速度調整剤 (B) の反応抑制効果が低く、重合反応が促進されすぎて制御できない場合があり (参考例 101)、(B) / (A) 比が 1.0 を超えると、重合速度調整剤 (B) の反応抑制効果によって重合反応が抑制されすぎて反応があまり進まなくなる場合がある (参考例 102)。

[0093] <合成例 201>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下装置及び窒素導入管、ストランドゲイを備えた内容積 50 リットルの反応容器に、精秤したセバシン酸 89.50 g (44.25 mol)、リン原子含有化合物 (A) として次亜リン酸カルシウム 12.54 g (0.074 mol)、重合速度調整剤 (B) として次亜リン酸ナトリウム 6.45 g (0.079 mol) を秤量して仕込んだ (次亜リン酸カルシウムのリン原子と酢酸ナトリウムとのモル比 (B) / (A) 比) は 0.5)。反応容器内を十分に窒素置換した後、窒素で 0.3 MPa に加圧し、攪拌しながら 160°C に昇温してセバシン酸を均一に溶融した。次いでパラキシリレンジアミン 602.6 g (44.25 mol) を攪拌下で 170 分を要して滴下した。この間、反応容器内温は 281°C まで連続的に上昇させた。滴下工程では圧力を 0.5 MPa に制御し、生成水は分縮器及び冷却器を通して系外に除いた。分縮器の温度は 145～147°C の範囲に制御した。パラキシリレンジアミン滴下終了後、0.4 MPa / h の速度で降圧し、60 分間で常圧まで降圧した。この間に内温は 299°C まで昇温した。その後 0.002 MPa / min の速度で降圧し、20 分間で 0.08 MPa まで降圧した。その後攪拌装置のトルクが所定の値となるまで 0.0

8 MPaで反応を継続した。0.08 MPaでの反応時間は10分であった。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約13 kgのポリアミド（PA201）を得た。

ポリアミド（PA201）の末端アミノ基濃度は $41 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度は $72 \mu\text{eq/g}$ であった。なお、得られたポリアミドの相対粘度は2.11、数平均分子量 M_n は17100、 M_w/M_n は2.5、 η_{I} 値は-4.8、リン原子濃度は300 ppmであった。

[0094] <実施例201>

ポリアミド（PA201）を、射出成形機（ファナック100α、商品名、ファナック社製）にてシリンダ温度305℃にて溶融し、金型温度120℃の条件で、表1に示す寸法の射出成形片をそれぞれ得た。得られた射出成形片は160℃、1時間熱風乾燥機中にてアニール処理を施した後、成形品の物性を測定した。なお、成形品の荷重たわみ温度の測定は、前記A法により行った。

[0095] <合成例202>

ジカルボン酸の種類及び配合量をアゼライン酸8329 g（44.25 mol）に変更したこと以外は合成例201と同様にして溶融縮重合を行い、ポリアミド（PA202）を得た。

ポリアミド（PA202）の末端アミノ基濃度は $43 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度は $82 \mu\text{eq/g}$ であった。なお、得られたポリアミドの相対粘度は2.07、数平均分子量 M_n は16000、 M_w/M_n は2.5、 η_{I} 値は-3.2、及びリン原子濃度は290 ppmであった。

[0096] <実施例202>

ポリアミド（PA201）をポリアミド（PA202）に変更したこと以外は実施例201と同様にして射出成形片を得、成形品の物性を測定した。

[0097] <合成例203>

ジアミン成分を、パラキシリレンジアミン（三菱ガス化学株式会社製）5423 g（39.82 mol）及びメタキシリレンジアミン（三菱ガス化学

株式会社製) 603 g (4.43 mol) (ジアミン成分の90 mol %がパラキシリレンジアミン、10 mol %がメタキシリレンジアミン) に変更したこと以外は、合成例201と同様にして溶融重縮合を行い、ポリアミド(PA203)を得た。

ポリアミド(PA203)の末端アミノ基濃度は $48 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度は $81 \mu\text{eq/g}$ であった。なお、得られたポリアミドの相対粘度は2.11、数平均分子量 M_n は16300、 M_w/M_n は2.7、 YI 値は-1.0、リン原子濃度は310 ppmであった。

[0098] <実施例203>

ポリアミド(PA201)をポリアミド(PA203)に変更したこと以外は実施例201と同様にして射出成形片を得、成形品の物性を測定した。

[0099] <比較例201>

ナイロン46樹脂(商品名:「STANYL」、オランダ国、DSM社製)を、射出成形機(ファナック100 α 、商品名、ファナック社製)にてシリンダ温度310°Cにて溶融し、金型温度120°Cの条件で、表1に示す寸法の射出成形片をそれぞれ得た。得られた射出成形片について、実施例201と同様にして物性の測定を行った。

[0100] <比較例202>

ポリアミド(PA201)をナイロン66樹脂(商品名:「アミラン」、グレード:CM3001-N、東レ株式会社製)に変更したこと以外は実施例201と同様にして射出成形片を得、成形品の物性を測定した。

[0101] 実施例201~203並びに比較例201及び202における樹脂及び成形品の物性を測定した。結果を表3に示す。なお、比較例201及び202において使用したナイロン46樹脂及びナイロン66樹脂の平均分子量及び相対粘度は測定していない。

[0102]

[表3]

表 3

	実施例 201	実施例 202	実施例 203	比較例 201	比較例 202
ポリアミド	PA201	PA202	PA203	スタニール	アミラン
ジアミン成分	PXDA	PXDA	PXDA 90mol% MXDA 10mol%	テトラ メチレン ジアミン	ヘキサ メチレン ジアミン
ジカルボン酸成分	セバシン酸	アゼライン酸	セバシン酸	アジピン酸	アジピン酸
重量平均分子量Mw	43000	40000	44000	—	—
数平均分子量Mn	17100	16000	16300	—	—
Mw/Mn	2.5	2.5	2.7	—	—
相対粘度	2.11	2.07	2.11	—	—
融点Tm (°C)	292	281	271	295	265
引張強度 (MPa)	88.6	87.5	86.5	99.0	72
引張弾性率 (GPa)	3.38	3.21	3.30	3.84	1.8
引張伸び (%)	12	11	13	7	25
荷重たわみ温度 (°C)	125	122	112	190	75
平衡吸水率 (%)	2.8	3.0	2.8	12	8.4
半田耐熱性 (250°C)	A	A	A	A	B
半田耐熱性 (260°C)	A	A	A	B	B
半田耐熱性 (270°C)	A	A	A	B	B

スタニール：商品名、DSM社製；ナイロン46樹脂

アミラン：商品名、東レ株式会社製；ナイロン66樹脂

[0103] 表3から明らかなように、ナイロン46樹脂又はナイロン66樹脂を用いた比較例201及び202の成形品は、平衡吸水率が高く、半田耐熱性が不良であった。電子部品用樹脂として従来検討されているナイロン46樹脂は、テトラメチレンジアミンとアジピン酸とから得られる樹脂であり、耐熱性に優れ機械物性にも優れるが、ナイロン6樹脂、ナイロン66樹脂等の通常のポリアミド樹脂よりもアミド基の比率が高いため吸水率が高くなるという欠点を有する。このことは、ナイロン46樹脂が乾燥状態では優れた耐熱性、機械的特性をもちながら、実使用時には通常のポリアミド樹脂より吸水率が高いことにより耐熱性、機械特性の低下はそれらよりも大きくなる。また吸水率が高いということはそれだけ寸法変化も大きくなることから、その寸法精度は必ずしも満足のいくレベルではなく、高い精度を要求される部品には使用が困難となっている。さらに吸水状態によっては、表面実装方式で基板への実装を行なう際に部品表面にフクレと呼ばれる損傷が現れ、部

品の性能及び信頼性が著しく低下してしまう。

これに対して、実施例 201～203 の成形品は、低吸水性であり、半田耐熱性に優れ、かつ耐熱性、機械物性にも優れている。

[0104] <実施例 301>

ポリアミド (PA201) に、結晶核剤としてタルク (林化成 (株) 製、ミクロンホワイト 5000A (商品名)) を 0.2 質量部ドライブレンドした後に、2 軸押し出し機で熔融混練し、射出成形機 (ファナック 100α、商品名、ファナック社製) にてシリンダ温度 305℃にて熔融し、金型温度 120℃の条件で、表 1 に示す寸法の射出成形片をそれぞれ得た。得られた射出成形片について、実施例 201 と同様にして物性の測定を行った。

[0105] <実施例 302>

ポリアミド (PA201) をポリアミド (PA202) に変更したこと以外は実施例 301 と同様にして射出成形片を得、成形品の物性を測定した。

[0106] <実施例 303>

ポリアミド (PA201) をポリアミド (PA203) に変更したこと以外は実施例 301 と同様にして射出成形片を得、成形品の物性を測定した。

[0107] <比較例 301>

ナイロン 46 樹脂 (商品名:「STANYL」、オランダ国、DSM 社製) に、結晶核剤としてタルク (林化成 (株) 製、ミクロンホワイト 5000A (商品名)) を 0.2 質量部ドライブレンドした後に、2 軸押し出し機で熔融混練し、射出成形機 (ファナック 100α、商品名、ファナック社製) にてシリンダ温度 310℃にて熔融し、金型温度 120℃の条件で、表 1 に示す寸法の射出成形片をそれぞれ得た。得られた射出成形片について、実施例 201 と同様にして物性の測定を行った。

[0108] 実施例 301～303 及び比較例 301 における樹脂及び成形品の物性を測定した。結果を表 4 に示す。なお、比較例 301 において使用したナイロン 46 樹脂の平均分子量及び相対粘度は測定していない。

[0109]

[表4]

表 4

	実施例 301	実施例 302	実施例 303	比較例 301
ポリアミド	PA201	PA202	PA203	スタニール
ジアミン成分	PXDA	PXDA	PXDA 90mol% MXDA 10mol%	テトラ メチレン ジアミン
ジカルボン酸成分	セバシン酸	アゼライン酸	セバシン酸	アジピン酸
重量平均分子量Mw	43000	40000	44000	—
数平均分子量Mn	17100	16000	16300	—
Mw/Mn	2.5	2.5	2.7	—
相対粘度	2.11	2.07	2.11	—
融点Tm (°C)	292	281	271	295
結晶化核剤 (質量部)	タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2
引張強度 (MPa)	88.6	87.5	86.5	99.0
引張弾性率 (GPa)	3.38	3.21	3.30	3.84
荷重たわみ温度 (°C)	125	122	112	190
平衡吸水率 (%)	2.6	2.8	2.6	12
半田耐熱性 (260°C)	A	A	A	B

PXDA: パラキシリレンジアミン

MXDA: メタキシリレンジアミン

スタニール: 商品名、DSM社製; ナイロン46樹脂

[0110] 表4から明らかなように、ナイロン46樹脂を用いた比較例301の成形品は、平衡吸水率が高く、半田耐熱性が不良であった。これに対して、実施例301～303の成形品は、低吸水率であり、半田耐熱性に優れ、かつ耐熱性、機械物性にも優れている。

[0111] <合成例401>

ジカルボン酸成分の種類及び配合量をアゼライン酸（コグニス社製、製品名：EMEROX1144）8329g（44.25mol）に変更したこと以外は合成例101と同様にして熔融重縮合を行い、ポリアミド（PA401）を得た。

ポリアミド（PA401）の相対粘度は2.22、数平均分子量Mnは17000、Mw/Mnは2.5、YI値は-1.8、リン原子濃度は300

[0112] <実施例 401>

p mであった。

減圧下150℃で7時間乾燥したポリアミド(PA101)を、射出成形機(フナツク!100、商品名、フナツク社製)にてシリンダ温度300℃、金型温度120℃で射出成形し、表1に示す寸法の評価用試験片をそれぞれ得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。なお、成形品の荷重たわみ温度の測定は、前記A法により行った。評価結果を表5に示す。

[0113] <実施例 402>

ポリアミド(PA101)をポリアミド(PA401)に変更したこと以外は実施例401と同様にして評価用試験片を得、成形品の物性を測定した。評価結果を表5に示す。

[0114] <実施例 403>

ポリアミド(PA101)をポリアミド(PA203)に変更したこと以外は実施例401と同様にして評価用試験片を得、成形品の物性を測定した。評価結果を表5に示す。

[0115] <比較例 401>

ポリアミド6T(ポリヘキサメチレンアタラミド、ソルヴェイ社製、商品名:Amodel)を、射出成形機(フナツク!100、商品名、フナツク社製)にてシリンダ温度340℃、金型温度130℃で射出成形し、表1に示す寸法の評価用試験片を得た。得られた試験片について、実施例401と同様にして成形品の物性を測定した。評価結果を表5に示す。

[0116] <比較例 402>

ポリアミド(PA101)をナイロン66樹脂(商品名:「アミラシ」、グレード:CM3001-N、東レ株式会社製)に変更したこと以外は実施例401と同様にして評価用試験片を得、成形品の物性を測定した。評価結果を表5に示す。

[0117]

[表5]

表5

	実施例401	実施例402	実施例403	比較例401	比較例402
ポリアミド	PA101	PA401	PA203	Amodel	アミラン
成形品物性					
引張強度 (MPa)	88.6	87.5	86.5	99.0	72
引張弾性率 (GPa)	3.4	3.2	3.3	4.9	1.8
引張伸び (%)	12	11	13	2	25
荷重たわみ温度 (°C)	125	122	112	120	75
平衡吸水率 (質量%)	2.8	3.0	2.8	6.4	8.4
比磨耗量 (*)	0.4	0.6	0.7	3.2	2.4

(*) $\text{mm}^3 / \text{kgf} \cdot \text{km}$

Amodel: 商品名、ソルヴェイ社製、ポリアミド6T

アミラン: 商品名、東レ株式会社製、ナイロン66樹脂

[0118] 表5から明らかなように、ポリアミド6T又はナイロン66を用いた比較例401及び402の成形品は、比磨耗量が大きく摺動性が低く、また平衡吸水率が高かった。摺動材用樹脂や吹込成形品用樹脂として従来検討されている1,6-ヘキサンジアミンとテレフタル酸とからなるポリアミドを主成分とした6T系ポリアミドは、融点が370°C付近であり、熔融成形をポリマーの分解温度以上で実施する必要がある実用に耐え得るものではなかった。

これに対して、実施例401～403の成形品は、摺動性に優れ、低吸水率であり、機械物性にも優れている。なお、前記表3に示すように、セバシン酸とパラキシリレンジアミンとを重合してなるポリアミドの融点は292°C、アゼライン酸とパラキシリレンジアミンとを重合してなるポリアミドの融点は281°C、セバシン酸とパラキシリレンジアミン90モル%及びメタキシリレンジアミン10モル%とを重合してなるポリアミドの融点は271°Cであり、いずれも6T系ポリアミドよりも融点が低い。したがって、本発明におけるポリアミドは、摺動材用樹脂や吹込成形品用樹脂として実用的である。

[0119] <実施例501>

減圧下150°Cで7時間乾燥したポリアミド(PA101)を、射出成形機(ファナックi100、商品名、ファナック社製)にてシリンダ温度30

0℃、金型温度80℃で射出成形し、表1に示す寸法の評価用試験片をそれぞれ得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。なお、成形品の荷重たわみ温度の測定は、前記B法により行った。評価結果を表6に示す。

[0120] <実施例502>

ポリアミド(PA101)をポリアミド(PA401)に変更したこと以外は実施例501と同様にして評価用試験片を得、成形品の物性を測定した。評価結果を表6に示す。

[0121] <実施例503>

ポリアミド(PA101)をポリアミド(PA203)に変更したこと以外は実施例501と同様にして評価用試験片を得、成形品の物性を測定した。評価結果を表6に示す。

[0122] <比較例501>

ポリアミド6T(ポリヘキサメチレンテレフタラミド、ソルヴェイ社製、商品名:Amode1)を、射出成形機(ファナックi100、商品名、ファナック社製)にてシリンダ温度340℃、金型温度80℃で射出成形し、表1に示す寸法の評価用試験片をそれぞれ得た。得られた試験片について、実施例501と同様にして成形品の物性を測定した。評価結果を表6に示す。

[0123] <実施例504>

ポリアミド(PA101)をポリアミド(PA103)に変更したこと以外は実施例501と同様にして評価用試験片を得、成形品の耐衝撃強度及び平衡吸水率を測定した。結果を表6に示す。この結果、ポリアミド(PA101)及びポリアミド(PA103)は、いずれもセバシン酸とパラキシリレンジアミンとを重合してなるポリアミドであり、ほぼ同等の耐衝撃強度及び平衡吸水率であった。

ポリアミド(PA103)について、6分間溶融後の粘度と30分間溶融後の粘度とを比較して溶融粘度保持率を測定したところ、6分間溶融後の粘

度は $600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、30分間溶融後の粘度は $525 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、溶融粘度の変化は小さく溶融粘度保持率は84%であった。また、ポリアミド（PA103）について、溶融粘度を 300°C 及び 310°C でそれぞれ測定して溶融粘度の温度依存性を測定したところ、 300°C では $115 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、 310°C では $97 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることから、溶融粘度の温度依存性も小さかった。

[0124] <実施例505>

ポリアミド（PA101）をポリアミド（PA104）に変更したこと以外は実施例501と同様にして評価用試験片を得、成形品の耐衝撃強度及び平衡吸水率を測定した。結果を表6に示す。この結果、ポリアミド（PA101）及びポリアミド（PA104）は、いずれもセバシン酸とパラキシリレンジアミンとを重合してなるポリアミドであり、ほぼ同等の耐衝撃強度及び平衡吸水率であった。

ポリアミド（PA104）について、6分間溶融後の粘度と30分間溶融後の粘度とを比較して溶融粘度保持率を測定したところ、6分間溶融後の粘度は $476 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、30分間溶融後の粘度は $388 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、溶融粘度の変化は小さく溶融粘度保持率は84%であった。また、ポリアミド（PA104）について、溶融粘度を 300°C 及び 310°C でそれぞれ測定して溶融粘度の温度依存性を測定したところ、 300°C では $103 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、 310°C では $90 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることから、溶融粘度の温度依存性も小さかった。

[0125]

[表6]

表6

		実施例501	実施例502	実施例503	実施例504	実施例505	比較例501
ポリアミド		PA101	PA401	PA203	PA103	PA104	Amodel
成形品物性							
引張強度 (MPa)		88.6	87.5	86.5	—	—	99.0
引張弾性率 (GPa)		3.4	3.2	3.3	—	—	2
荷重たわみ温度 (°C)		125	122	112	—	—	120
耐衝撃強度 (kJ/m ²)		14	13.5	14.5	14.1	13.9	12
平衡吸水率 (質量%)		2.8	3.0	2.8	2.9	2.8	3.2
溶融粘度	6分溶融後 (Pa・s)	—	—	—	600	476	—
	30分溶融後 (Pa・s)	—	—	—	525	388	—
	溶融粘度保持率	—	—	—	84%	87%	—
溶融粘度 温度依存性	300°C (Pa・s)	—	—	—	115	103	—
	310°C (Pa・s)	—	—	—	97	90	—

Amodel : 商品名、ソルウェイ社製、ポリアミド6T

- [0126] 表6から明らかなように、ポリアミド6Tを用いた比較例501の成形品は、引張弾性率及び耐衝撃強度が低く、パリソン特性に劣るものであった。これに対して、実施例501～505の成形品は、耐衝撃性に優れ、パリソン特性に優れるものであり、機械物性、耐熱性、低吸水性の諸物性にも優れる。

産業上の利用可能性

- [0127] 本発明のポリアミド樹脂は、優れた成形加工性を有し、高い耐熱性、低吸水性、耐薬品性、優れた機械物性等を有し、さらに色調が良好でゲルが少ない。そのため、本発明のポリアミド樹脂は、自動車部品、電気電子機器部品、機械部品等の産業、工業及び家庭用品に好適に用いることができる。特に、半田耐熱性に優れ、表面実装部品用樹脂、電子部品用樹脂として好適に使用することができる。また、摺動性に優れ、摺動部品として好適に使用することができる。また、溶融粘度の温度依存性及びパリソン特性に優れ、吹込成形品として好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] パラキシリレンジアミン単位を70モル%以上含むジアミン単位と炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位を70モル%以上含むジカルボン酸単位とを含有してなるポリアミド樹脂であって、
- リン原子濃度が50～1000ppmであり、かつJIS-K-7105の色差試験におけるYI値が10以下である、ポリアミド樹脂。
- [請求項2] 前記直鎖脂肪族ジカルボン酸単位が、アジピン酸単位、アゼライン酸単位、セバシン酸単位、ウンデカン二酸単位及びドデカン二酸単位からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のポリアミド樹脂。
- [請求項3] 前記直鎖脂肪族ジカルボン酸単位が、セバシン酸単位及び／又はアゼライン酸単位である、請求項1又は2に記載のポリアミド樹脂。
- [請求項4] パラキシリレンジアミン単位を90モル%以上含むジアミン単位と、セバシン酸単位及び／又はアゼライン酸単位を90モル%以上含むジカルボン酸単位とを含有してなる、請求項1～3のいずれかに記載のポリアミド樹脂。
- [請求項5] 相対粘度が1.8～4.2の範囲である、請求項1～4のいずれかに記載のポリアミド樹脂。
- [請求項6] ゲル浸透クロマトグラフィー測定における数平均分子量(M_n)が10,000～50,000の範囲であり、かつ分散度(重量平均分子量/数平均分子量= M_w/M_n)が1.5～5.0の範囲である、請求項1～5のいずれかに記載のポリアミド樹脂。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載のポリアミド樹脂100質量部及び結晶化核剤0.01～2質量部を含有するポリアミド樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれかに記載のポリアミド樹脂の製造方法であって、パラキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と炭素数6～18の直鎖脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカル

ボン酸成分とをリン原子含有化合物（A）の存在下で溶融重縮合する工程を含み、

前記リン原子含有化合物（A）が、次亜リン酸のアルカリ土類金属塩、亜リン酸のアルカリ金属塩、亜リン酸のアルカリ土類金属塩、リン酸のアルカリ金属塩、リン酸のアルカリ土類金属塩、ピロリン酸のアルカリ金属塩、ピロリン酸のアルカリ土類金属塩、メタリン酸のアルカリ金属塩及びメタリン酸のアルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である、ポリアミド樹脂の製造方法。

[請求項9] 前記リン原子含有化合物（A）が、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、リン酸二水素カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項8に記載のポリアミド樹脂の製造方法。

[請求項10] 前記溶融重縮合が、リン原子含有化合物（A）及び重合速度調整剤（B）の存在下で行われ、重縮合系内におけるリン原子含有化合物（A）のリン原子と重合速度調整剤（B）とのモル比（ $\left[\text{重合速度調整剤（B）の物質質量} \right] / \left[\text{リン原子含有化合物（A）のリン原子の物質質量} \right]$ ）が0.3～1.0である、請求項8又は9に記載のポリアミド樹脂の製造方法。

[請求項11] 前記重合速度調整剤（B）が、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及びアルカリ土類金属酢酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項10に記載のポリアミド樹脂の製造方法。

[請求項12] 前記重合速度調整剤（B）が、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム及び酢酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項11に記載のポリアミド樹脂の製造方法。

[請求項13] 請求項1～6のいずれかに記載のポリアミド樹脂又は請求項7に記載のポリアミド樹脂組成物を含んでなる成形品。

[請求項14] 電気部品又は電子部品である、請求項13に記載の成形品。

- [請求項15] 摺動部品である、請求項 1 3 に記載の成形品。
- [請求項16] 吹込成形品である、請求項 1 3 に記載の成形品。
- [請求項17] 自動車部品である、請求項 1 3 に記載の成形品。