

明 細 書

発明の名称：ポリアミド樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド樹脂組成物に関し、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及び特定量の充填剤を含むポリアミド樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ナイロン6、ナイロン66に代表される脂肪族ポリアミドは、耐熱性、耐薬品性、剛性、耐磨耗性、成形性等の優れた性質を持つために、エンジニアリングプラスチックとして多くの用途に使用されている。その一方で、自動車部品等の高温に晒されるような用途における耐熱性、吸水による寸法安定性が低い等の問題点が指摘されている。特に近年、表面実装技術を利用する電気電子部品用途、エンジンルーム内の電装部品等の自動車部品用途では耐熱性への要求が高くなる傾向にあり、従来の脂肪族ポリアミドを使用することは困難となっており、耐熱性、寸法安定性、機械物性に優れたポリアミドの開発が望まれている。

また、脂肪族ポリアミドは、耐磨耗性に優れるだけでなく、無潤滑状態でも焼き付きが起こりにくく、また騒音が小さく、軽量性、耐蝕性にも優れているため、軸受け、歯車、ブッシュ、スペーサー、ローラー、カム等の摺動部品に数多く使用されている。その一方で、従来の脂肪族ポリアミドを定常的に高い摩擦の生じるような過酷な条件下で使用した場合、摩擦熱による温度上昇で溶融が起こると同時に著しい磨耗を起こし、定常の摩擦運動継続が困難となる。また、従来の脂肪族ポリアミドは吸水による寸法変化、機械物性が低下するという問題点があり、改善が望まれている。

[0003] このような要求に対し、従来のポリアミドよりも更に高融点の、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

系ポリアミドと呼ばれる半芳香族ポリアミドも、エンジニアリングプラスチックとして使用されている（例えば特許文献1を参照）。しかしながら、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は、融点が370℃付近であり、溶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が実用に耐え得るものではなかった。そのため実際には、アジピン酸やイソフタル酸、ε-カプロラクタム等を30～40モル%程度共重合することにより、ポリアミドとして実使用可能な温度領域である280～320℃程度まで低融点化した組成で実用化されている。

このような第3成分乃至第4成分の共重合は低融点化には有効であるが、その一方で結晶化速度、到達結晶化度の低下を招き、その結果、高温下での剛性、耐薬品性、寸法安定性等の諸物性が低下するだけでなく、成形サイクルの延長に伴う生産性の低下も懸念される。また、溶融滞留時に粘度低下し易いので成形性にも難点がある。これらの問題点を解決するため、ポリマーに対してガラス繊維、炭素繊維、ガラス粉末、グラファイト粉末等の充填剤を配合することにより改善することが提案されている（例えば特許文献2及び3を参照）。これにより上記問題点はある程度解消されるが、剛性、耐薬品性、寸法安定性等の諸物性を必ずしも満足させるものではなかった。

[0004] 6T系ポリアミド以外の高融点ポリアミドとして、1, 9-ノナンジアミン及び2-メチルー1, 8-オクタンジアミンの混合物とテレフタル酸とからなる9T系ポリアミドと呼ばれる半芳香族ポリアミドが提案されている（例えば特許文献4を参照）。9T系ポリアミドは、上記半芳香族ポリアミドである6T系ポリアミドに比べて高い結晶化速度と到達結晶化度及び低吸水性を有して実用化されているが、上記問題と同様に共重合による諸物性の低下、芳香族ジカルボン酸を主成分とする影響として溶融流動性が低下するという問題は解決できていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭60-158220号公報

特許文献2：特公昭64-11073号公報

特許文献3：特公平3-56576号公報

特許文献4：特開平7-228776号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、耐熱性、機械物性、低吸水性、寸法安定性等の諸物性に優れたポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の課題は、摺動特性に優れると共に、耐熱性、機械物性、成形性等の諸物性に優れたポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、パラキシリレンジアミンを主成分とする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主成分とするジカルボン酸成分とからなるポリアミドに充填剤を特定量配合した樹脂組成物が耐熱性、低吸水性、耐薬品性、機械物性、寸法安定性等の諸物性に優れることを見出した。また、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、パラキシリレンジアミンを主成分とする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主成分とするジカルボン酸成分からなるポリアミド、特定の繊維状充填剤及び特定の固体潤滑剤を含むポリアミド樹脂組成物が高荷重、高速度条件においても良好な摺動性を維持可能であることをも見出した。

[0008] 本発明は、下記〔1〕～〔3〕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（A）及び充填剤（B）を含むポリアミド樹脂組成物であって、

ポリアミド（A）が、リン原子濃度が50～1000ppmかつJISK-7105の色差試験におけるYI値が10以下であるポリアミドであり、ポリアミド（A）100質量部に対して充填剤（B）を1～200質量部含む、ポリアミド樹脂組成物。

〔２〕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（Ａ）、繊維状充填剤（Ｂ１）及び固体潤滑剤（Ｃ）を含むポリアミド樹脂組成物であって、

ポリアミド（Ａ）が、リン原子濃度が５０～１０００ｐｐｍ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であり、ポリアミド（Ａ）１００質量部に対して繊維状充填剤（Ｂ１）５～２００質量部、固体潤滑剤（Ｃ）５～５０質量部を含む、ポリアミド樹脂組成物。

〔３〕前記〔１〕又は〔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

[0009] 本発明の成形材料用ポリアミド樹脂組成物は、耐熱性、機械物性（力学強度、靱性、耐衝撃性）、低吸水性、成形性等の諸物性に優れ、フィルム、シート、チューブ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、高い耐熱性や寸法精度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、エンジンルーム部品等の高熱条件で使用される種々の部品に好適に使用することができる。また、本発明のポリアミド樹脂組成物は、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る。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、後述するジアミン単位とジカルボン酸単位とを含有してなるポリアミド（Ａ）及び充填剤（Ｂ）を含有する。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。

[0011] <ポリアミド（Ａ）>

ポリアミド（Ａ）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。

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。

[0012] ポリアミド(A)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重縮合させることにより得られる。

[0013] ポリアミド(A)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%以上含み、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は高融点、高結晶性を示し、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。

[0014] 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-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2-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)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、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。

[0015] ポリアミド（A）の原料のジカルボン酸成分は、炭素数6～18の直鎖脂肪酸ジカルボン酸を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の直鎖脂肪酸ジカルボン酸を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の直鎖脂肪酸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。

[0016] 炭素数6～18の直鎖脂肪酸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以下の脂肪酸ジカルボン酸を使用した場合、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と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。また、炭素数が19以上の脂肪酸ジカルボン酸を使用した場合、ポリアミドの融点が大きく低下し、耐熱性が得られなくなる。

[0017] 炭素数6～18の直鎖脂肪酸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。

[0018] 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(A)を構成する共重合成分として使用できる。

[0019] ポリアミド(A)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又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。

[0020] ポリアミド(A)の重縮合時に分子量調整剤を使用する場合、好適な使用量については、用いる分子量調整剤の反応性や沸点、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。

[0021] ポリアミド(A)の重縮合系内には、重縮合反応の触媒、重縮合計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リン原子含有化合物を添加することが好ましい。

リン原子含有化合物としては、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は水和物であってもよい。

[0022] ポリアミド（Ａ）の重縮合系内に添加するリン原子含有化合物の添加量は、ポリアミド（Ａ）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。ポリアミド（Ａ）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にある。また、ポリアミド（Ａ）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。

ポリアミド（A）中のリン原子濃度は、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からなる群から選ばれる少なくとも1種のリン原子含有化合物に由来するものであることが好ましく、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種に由来するものであることがより好ましい。

[0023] また、ポリアミド(A)の重縮合系内には、リン原子含有化合物と併用して重合速度調整剤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を共存させることが好ましい。

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。重合速度調整剤としては、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、酢酸カリウムがより好ましい。

[0024] 重縮合系内に重合速度調整剤を添加する場合、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のリン原子と重合速度調整剤とのモル比(=[重合速度調整剤の物質質量]/[リン原子含有化合物のリン原子の物質質量])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。

[0025] ポリアミド（A）の重合方法としては、（a）熔融状態における重縮合、（b）熔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）熔融状態で重縮合して低分子量のポリアミドを得た後混練押出機を使用して熔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。

[0026] 熔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ン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熔融状態で重縮合させる方法、ジアミン成分を熔融状態のジカルボン酸に直接加えて、常圧又は水蒸気加圧雰囲気下で重縮合する方法を例示できる。ジアミンを熔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熔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はトリエチレングリコール、エチレングリコール、メタキシリレンジアミン等を使用することができる。

[0027] 熔融重縮合で得られたポリアミドは一旦取り出され、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ブルドライヤー、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。

[0028] ポリアミド（A）は着色が少なく、ゲルの少ないものである。また、ポリ

アミド（Ａ）は、ＪＩＳ－Ｋ－７１０５の色差試験におけるＹＩ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。ＹＩ値が１０を超えるポリアミド（Ａ）を含有する樹脂組成物から得られる成形品は、黄色味がかったものとなり、その商品価値が低くなるため好ましくない。

- [0029] ポリアミドの重合度の指標としてはいくつかあるが、相対粘度は一般的に使われるものである。ポリアミド（Ａ）の相対粘度は、成形品の外観や成形加工性の観点から、１．５～５．０であることが好ましく、１．８～４．２であることがより好ましく、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。なお、ここで言う相対粘度は、ポリアミド１ｇを９６％硫酸１００ｍＬに溶解し、キャノンフェ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９６％硫酸そのものの落下時間（ t_0 ）の比であり、下記式（１）で示される。

$$\text{相対粘度} = t / t_0 \cdots (1)$$

- [0030] ポリアミド（Ａ）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。

- [0031] ＜充填剤（Ｂ）＞

本発明のポリアミド樹脂組成物に用いられる充填剤（Ｂ）は、好ましくは繊維状充填剤（Ｂ１）及び無機充填剤（Ｂ２）及びからなる群から選ばれる

少なくとも1種である。

[0032] 繊維状充填剤（B1）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、アラミド繊維等の全芳香族ポリアミド繊維、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、PAN系又はピッチ系炭素繊維、ホウ素繊維等を例示できる。また、鋼、SUS、黄銅、銅等の金属繊維や、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ィスカーもしくは針状結晶等を例示することもできる。

ガラス繊維としては、無アルカリホウケイ酸ガラス繊維や、アルカリ含有C-ガラス繊維が挙げられる。その大きさは特に制限されず、直径3～30 μm の繊維を使用することができる。また、長さ5～50mmの長い繊維を使用することもでき、長さ0.05～5mmの短い繊維を使用することもできる。

[0033] 繊維状充填剤（B1）としては、ガラス繊維、炭素繊維、全芳香族ポリアミド繊維、セルロース繊維、金属繊維、及び無機化合物のウィスカーもしくは針状結晶からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ガラス繊維、炭素繊維及び無機化合物のウィスカーもしくは針状結晶からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

特に、本発明のポリアミド樹脂組成物が摺動部品用である場合、充填剤（B）として、ガラス繊維、炭素繊維及び無機化合物のウィスカーもしくは針状結晶からなる群から選ばれる少なくとも1種の繊維状充填剤（B1）が好適に用いられ、さらにガラス繊維及び／又は炭素繊維が特に好適に用いられる。その場合、繊維状充填剤（B1）の他に、無機粉末状フィラー等を、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。

[0034] 無機充填剤（B2）としては、粉末状等の各種形態を有する充填剤を用いることができ、平均粒子径、形状に特に制限はない。具体的には、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ウォラストナイト、モンモリロナイト、チタン酸

カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、セピオライト、ゾノライト、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、シリカ、カオリン、クレー、酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、あるいはこれらの混合物が例示できる。中でも、無機充填剤（Ｂ２）として炭酸カルシウムが好適に用いられる。また、無機充填剤（Ｂ２）は、耐候性および寸法安定性の向上の観点から、繊維状充填剤（Ｂ１）と併用することも可能である。

[0035] 充填剤（Ｂ）は、無処理のまま使用してもよいが、ポリアミド（Ａ）との界面接着性を向上させる目的や分散性を向上させる目的で、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸塩類あるいは他の界面活性剤等で表面を処理したものを使用することができる。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。また、充填剤（Ｂ）が繊維状充填剤（Ｂ１）である場合、クロス状等に二次加工されていてもよく、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。

[0036] 充填剤（Ｂ）の配合量は、ポリアミド（Ａ）１００質量部に対して１～２００質量部であり、好ましくは５～２００質量部、より好ましくは１０～１５０質量部、更に好ましくは２０～１００質量部である。ポリアミド樹脂１００質量部に対し、無機充填剤の配合量が１質量部未満では機械的強度、熱的性質等の改善効果が少なく、また、無機充填剤の配合量が２００質量部を超えると成形時の流動性に劣り成形性が低下する。特に、充填剤（Ｂ）が繊維状充填剤（Ｂ１）である場合、繊維状充填剤（Ｂ１）の配合量は、ポリアミド（Ａ）１００質量部に対して５～２００質量部が好ましく、より好ましくは１０～１５０質量部、更に好ましくは２０～１００質量部である。

[0037] <添加剤>

本発明の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、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もよい。具体的に

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、難燃剤、固体潤滑剤、離型剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等が例示できるが、これらに限定されることなく、種々の材料を配合することができる。

[0038] (固体潤滑剤)

本発明のポリアミド樹脂組成物が摺動部品用樹脂組成物である場合、固体潤滑剤 (C) を含有することが好ましい。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-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。

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更に好ましく、フッ素系樹脂もしくは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。

[0039] 本発明のポリアミド樹脂組成物における固体潤滑剤の配合量は、使用する固体潤滑剤の種類によって異なるが、本発明のポリアミド樹脂組成物が摺動部品用樹脂組成物である場合、摺動性及び成形品の機械物性の観点から、ポリアミド (A) 100質量部に対して、好ましくは5~50質量部、より好ましくは10~40質量部である。

[0040] (離型剤)

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組成物が摺動部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。

[0041] 本発明のポリアミド樹脂組成物における離型剤の配合量は、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(A) 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組成物が摺動部品用樹脂組成物である場合、ポリアミド(A) 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。

[0042] (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、ヒンダードアミン系酸化防止剤、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。

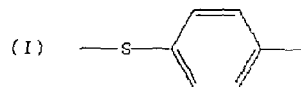
[0043] また、本発明のポリアミド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、PPE(ポリフェニレンエーテル)、ポリフェニレンスルフィド、変性ポリオレフィン、PES(ポリエーテルスルホン)、PEI(ポリエーテルイミド)、熔融液晶高分子等の、耐熱性の熱可塑性樹脂及びこれらの樹脂の変性物等を配合することができる。本発明のポリアミド樹脂組成物が摺動部品用樹脂組成物である場合、摺動性及び成形品の機械物性の観点から、これら高融点の熱可塑性樹脂を含有することが好ましい。

[0044] (ポリフェニレンスルフィド)

本発明のポリアミド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70モル%以上、好ましくは90モル%以上有する重合体である。

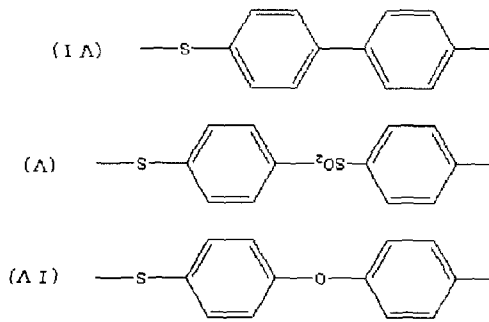
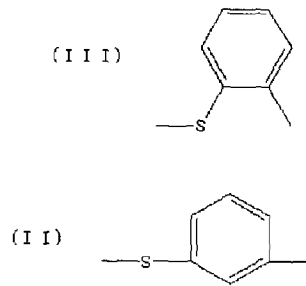
[0045]

[化1]



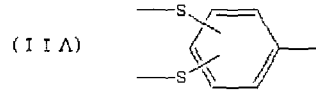
[0046] 本発明のポリアミド樹脂組成物に配合しうるポリフェニルスルフィドとしては、前記一般式 (I) で示される構造単位を単独で有する重合体の他に、下記一般式 (I I) ~ (V I) で示され構造単位を例示でき、これらのうち 1 種又は 2 種以上を含んでもよい。

[0047] [化2]



[0048] ポリフェニルスルフィドは、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%以下の量を含んでもよい。

[0049] [化3]



[0050] 上記一般式 (I) ~ (VII) で示される構成単位は、芳香族環にアルキル基、ニトロ基、フェニル基又はアルコキシル基等の置換基を有していてもよい。

[0051] 本発明のポリアミド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。

[0052] 本発明のポリアミド樹脂組成物において、及び前記ポリアミド (A) 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。

[0053] (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、カルボン酸又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を使用できる。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。

[0054] 本発明のポリアミド樹脂組成物において及び、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(A) 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。

[0055] (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。

[0056] 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] 溶融液晶高分子の好ましい例としては、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] 本発明の熱可塑性樹脂組成物において、溶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（Ａ）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] 本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、ポリアミド（Ａ）、充填剤（Ｂ）、さらに必要に応じて固体潤滑剤（Ｃ）やその他の添加剤及び樹脂を所定量配合して熔融混練することにより製造できる。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、バンバリーミキサー又はこれに類似した装置を用いて、一括で押出機根元から全ての材料を投入して熔融混練してもよいし、先ず樹脂成分を投入して熔融しながらサイドフィードした繊維状強化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品のみならず、フィルム、シート、中空容器、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組成物を含んでなる成形品としては、輸送機器部品、電気電子部品、摺動部品等の種々の用途に好適に用いることができる。

輸送機器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、ラジエータータンク等の自動車用部品や、主翼等の航空機部品が挙げられる。

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。

摺動部品の具体例としては、軸受け、歯車、ブッシュ、スペーサー、ローラー、カム等が挙げられる。

[0063] また、前記ポリアミド樹脂組成物を成形して得られた成形体は、公知の方法、例えば真空蒸着等の方法で、表面をアルミニウム、亜鉛等の金属でコーティングし、表面に金属層を形成させることができる。金属コーティングを行う前に、コーティングを行う部分をあらかじめプライマー処理することもできる。前記ポリアミド樹脂組成物は金属層と良好な接着性を示す。

[0064] 金属被膜を形成する金属は、金属蒸着可能であれば、特に限定されず、例えば、第4族金属（Ti、Zr、Hf等）、第5族金属（V、Nb、Ta等）、第6族金属（Cr、Mo、W等）、第7族金属（Mn、Tc、Re等）、第8族金属（Fe、Ru、Os等）、第9族金属（Co、Rh、Ir等）、第10族金属（Ni、Pd、Pt）、第11族金属（Cu、Ag、Au）、第12族金属（Zn、Cd等）、第13族金属（Al、Ga、In、Tl等）、第14族金属（Ge、Sn、Pb等）、第15族金属（Sb、Bi等）等が例示される。金属酸化物被膜は、前記金属に対応する金属酸化物（例えば、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛等）であってもよい。これらの金属は、単独で又は二種以上の合金又は複合体（酸化インジウム／酸化スズ複合体（ITO）等）として金属被膜又は金属酸化物被膜を形成できる。これらの中でも、金属被覆又は金属酸化物被覆成形品の電磁波シールド性や導電性等の点より、導電性の高い金属（Ag、Cu、Al等）が好ましく、Alが特に好ましい。

[0065] 蒸着法としては、例えば、PVD法（真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、分子線エピタキシー法等）、CVD法（熱CVD法、プラズマCVD法、有機金属気相成長法（MOCVD法）、光CVD法等）、イオンビームミキシング法、イオン注入法等の気相法等が例示される。これらの蒸着法による金属被膜又は金属酸化物被膜は、単独の被膜又は二種以上の複合被膜（積層膜）であってもよい。例えば、Al被膜等を単独で形成してもよく、また、Cu被膜上にその他の金属被膜（Zn被膜、Sn被膜

等)を形成してもよい。

[0066] 特に厚膜の金属被膜を形成する場合、蒸着法によって薄膜の金属被膜又は導電性の金属酸化物被膜を形成した後、電気メッキを施してもよい。電解メッキは、慣用のメッキ法により行うことができる。例えば、形成する被膜の種類に応じて、各種のメッキ浴を使用できる。例えば、クロムメッキの場合、サージェント浴、低濃度クロムメッキ浴、フッ化物添加浴（例えば、クロム酸－ケイフッ化ナトリウム－硫酸浴等）、SRHS浴、テトラクロレート浴、マイクロクラッククロムメッキ浴等を使用でき、ニッケルメッキの場合、無光沢ニッケルメッキ法（ワット浴、スルファミン酸ニッケル浴、塩化物浴等）、光沢ニッケルメッキ法（有機光沢ニッケルメッキ等）等を使用でき、銅メッキの場合、酸性浴（硫酸銅浴、ホウフッ化銅浴等）、アルカリ性浴（シアン化銅浴、ピロリン酸銅浴等）等を使用でき、亜鉛メッキの場合、例えば、ジンケート浴、アミン浴、ピロリン酸浴、硫酸浴、ホウフッ化浴、塩化物浴等を使用できる。

[0067] このような表面に金属層を有する成形品は、ランプリフレクター、サイドモール、ラジエーターグリル、エンブレム、バンパー、ホイール、サイドミラー、放熱パネル等の自動車用部品や、配線基盤、電磁波シールド性を活かしたパソコン、携帯電話の筐体、金属薄膜抵抗体、スイッチ、コネクタ等の電気部品又は電子部品として使用することができる。

実施例

[0068] 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。

[0069] (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 t_0 から下記式 (1) により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = t / t_0 \cdots (1)$$

[0070] (2) ポリアミドの Y I 値

J I S - K - 7 1 0 5 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 - Σ 8 0 C o l o r M e a s u r i n g S y s t e m) を使用した。

[0071] (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 Z S X p r i m u s (商品名) を使用した。分析条件は管球: R h 4 k W、雰囲気: 真空、分析窓: ポリエステルフィルム 5 μ m、測定モード: E Z スキャン、測定径: 3 0 m m ϕ で行った。計算は株式会社リガク製ソフトにより S Q X 計算を行った。

[0072] (4) 分子量

ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) により分子量を測定した。測定装置は、昭和電気社製 S h o d e x G P C S Y S T E M - 1 1 (商品名) を使用した。溶媒にはヘキサフルオロイソプロパノール (H F I P) を用い、サンプルのポリアミド 1 0 m g を 1 0 g の H F I P に溶解させて測定に用いた。測定条件は、測定カラムとして、同社製 G P C 標準カラム (カラムサイズ 3 0 0 $\times$ 8 . 0 m m I . D .) の H F I P - 8 0 6 M (商品名) を 2 本、リファレンスカラム H F I P - 8 0 0 (商品名) を 2 本用い、カラム温度 4 0 $^{\circ}$ C、溶媒流量 1 . 0 m L / m i n とした。標準試料には p M M A (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 S I C - 4 8 0 I I (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。

[0073] (5) 成形品機械物性

成形品の機械物性の測定は表 1 の条件にて行った。

[0074]

[表1]

表 1

試験項目	試験方法	試験片寸法
引張強度	ISO527 準拠	ISO3167 ダンベル片
引張弾性率	同上	同上
曲げ強度	ISO178 準拠	80×10×4mm
曲げ弾性率	同上	80×10×4mm
シャルピー衝撃強度	ISO179 準拠	80×10×4mm
高温曲げ弾性率	ISO178 準拠、140℃で測定	80×10×4mm
荷重たわみ温度	ISO75 準拠	80×10×4mm

[0075] (6) 平衡吸水率

直径 50 mm×3 mm 厚円盤型の試験片について、絶乾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。

[0076] (7) 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。

[0077] (8) 金属蒸着性

試験片の表面に、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着させて、膜厚 10 μm のアルミニウム蒸着膜を形成させた。次に、アルミニウム蒸着膜に粘着テープをしっかりと貼り付けた後に剥がして、蒸着膜の剥離状態を目視にて観察した。評価は下記の基準で行った。なお、蒸着には JEE-400（日本電子株式会社製、商品名）を用い、真空度 1 Torr で蒸着を実施した。

A：全く剥離しない、B：一部剥離する、C：剥離する

[0078] 合成例 1

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 8950 g（44.25 mol）、次亜リン酸カルシウム 12.54 g（0.073 mol）、酢酸ナトリウム 6.45 g（0.073 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熔融した。次いでパラキシリレンジアミン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300℃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。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（PA1）を得た。

得られたポリアミド（PA1）の物性値を表2に示す。ポリアミド（PA1）のリン原子濃度は315 ppm、YI値は-6.5、相対粘度は2.47、数平均分子量Mnは21000、Mw/Mnは2.6であった。

[0079] 合成例2

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1と同様にして熔融重縮合を行い、ポリアミド（PA2）を得た。

得られたポリアミド（PA2）の物性値を表2に示す。ポリアミド（PA2）のリン原子濃度は302 ppm、YI値は-1.0、相対粘度は2.22、数平均分子量Mnは17500、Mw/Mnは2.5であった。

[0080] 合成例3

ジアミン成分を、パラキシリレンジアミン5423 g（39.82 mol）及びメタキシリレンジアミン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1と同様にして溶融重縮合を行い、ポリアミド(PA3)を得た。

得られたポリアミド(PA3)の物性値を表2に示す。ポリアミド(PA3)のリン原子濃度は300ppm、YI値は-2.0、相対粘度は2.11、数平均分子量Mnは17200、Mw/Mnは2.7であった。

[0081] 合成例4

次亜リン酸カルシウムの配合量を1.19g(0.007mol)、酢酸ナトリウムの配合量を0.57g(0.007mol)(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は0.5)とした以外は合成例1と同様にして溶融重縮合を行い、ポリアミド(PA4)を得た。

得られたポリアミド(PA4)の物性値を表2に示す。ポリアミド(PA4)のリン原子濃度は28ppm、YI値は25.0、相対粘度は2.23、数平均分子量Mnは18000、Mw/Mnは2.6であった。

[0082] 合成例5

次亜リン酸カルシウムの配合量を49.25g(0.292mol)及び酢酸ナトリウムの配合量を23.95g(0.292mol)(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は0.5)とした以外は合成例1と同様にして溶融重縮合を行ったが、溶融重合時の分子量上昇が大きく、分子量制御が困難であった。

得られたポリアミド(PA5)の物性値を表2に示す。ポリアミド(PA5)のリン原子濃度は1210ppm、YI値は0.5、相対粘度は2.42、数平均分子量Mnは40000、Mw/Mnは2.7であった。

[0083]

[表2]

表2

	ポリアミド			リン原子含有化合物		重合速度調整剤		リン原子濃度 (ppm)	YI値	相対粘度	数平均分子量 Mn	Mw/Mn
		ジカルボン酸	ジアミン	物質名	添加量 (mol)	物質名	添加量 (mol)					
合成例1	PA1	セバシン酸	PXDA	次亜リン酸Ca	0.073	酢酸Na	0.073	315	-6.5	2.47	21000	2.6
合成例2	PA2	アゼライン酸	PXDA	次亜リン酸Ca	0.073	酢酸Na	0.073	302	-1.0	2.22	17500	2.5
合成例3	PA3	セバシン酸	PXDA/ MXDA =90/10	次亜リン酸Ca	0.073	酢酸Na	0.073	300	-2.0	2.11	17200	2.7
合成例4	PA4	セバシン酸	PXDA	次亜リン酸Ca	0.007	酢酸Na	0.007	28	25.0	2.23	18000	2.6
合成例5	PA5	セバシン酸	PXDA	次亜リン酸Ca	0.292	酢酸Na	0.292	1210	0.5	2.42	40000	2.7

PXDA: パラキシレンジアミン

MXDA: メタキシレンジアミン

[0084] 実施例 101

減圧下 150℃で7時間乾燥したポリアミド（PA1）を、2軸押出機（東芝機械株式会社製、商品名：TEM37BS）の基部ホッパーに8kg/hの速度で供給し、シリンダ温度：280～300℃、スクリー回転数150rpmで押出し、ポリアミド（PA1）100質量部に対しガラス繊維（日本電気硝子株式会社製、商品名：03T-296GH）100質量部を2kg/hの速度でサイドフィードして樹脂ペレットを作成した。得られた樹脂ペレットを、射出成形機（ファナック社製、商品名：ファナックi100）にてシリンダ温度300℃、金型温度120℃で射出成形し、評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表3に示す。

[0085] 実施例 102

ポリアミド（PA1）をポリアミド（PA2）に変更したこと以外は実施例101と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表3に示す。

[0086] 実施例 103

ポリアミド（PA1）をポリアミド（PA3）に変更したこと以外は実施例101と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品

の物性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0087] 実施例 104

ガラス繊維の配合量を 100 質量部から 50 質量部に変更した以外は実施例 101 と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0088] 実施例 105

ガラス繊維 100 質量部を、ガラス繊維 60 質量部および炭酸カルシウム 40 質量部に変更した以外は実施例 101 と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0089] 実施例 106

ガラス繊維を炭素繊維に変更した以外は実施例 104 と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0090] 実施例 107

ガラス繊維の配合量を 100 質量部から 5 質量部に変更した以外は実施例 101 と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0091] 実施例 108

ガラス繊維の配合量を 100 質量部から 180 質量部に変更した以外は実施例 101 と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0092] 比較例 101

ポリアミド 6 T（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：A m o d e l）を、2 軸押出機（東芝機械株式会社製、商品名：T E M 3 7 B S）の基部ホッパーに 8 k g / h の速度で供給し、シリンダ温度：300～340℃、スクリー回転数 150 r p m で押出し、樹脂 100 質量部に対してガラス繊維（日本電気硝子株式会社製、商品名：03 T - 2

96GH) 100質量部を2kg/hの速度でサイドフィードして樹脂ペレットを作成した。得られた樹脂ペレットを、射出成形機(ファナック社製、商品名:ファナックi100)にてシリンダ温度340℃、金型温度130℃で射出成形し、評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表3に示す。

[0093] 比較例102

ポリアミド46(ポリテトラメチレンアジパミド、DSM社製、商品名:Stanly)を、2軸押出機(東芝機械株式会社製、商品名:TEM37BS)の基部ホッパーに8kg/hの速度で供給し、シリンダ温度:290~310℃、スクリー回転数150rpmで押出し、樹脂100質量部に対してガラス繊維(日本電気硝子株式会社製、商品名:03T-296GH)100質量部を2kg/hの速度でサイドフィードして樹脂ペレットを作成した。得られた樹脂ペレットを、射出成形機(ファナック社製、商品名:ファナックi100)にてシリンダ温度310℃、金型温度120℃で射出成形し、評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表3に示す。

[0094] 比較例103

ポリアミド9T(クラレ株式会社製、商品名:クラレジェネスタG2330、ガラス繊維56質量%含有)について、射出成形機(ファナック社製、商品名:ファナックi100)にてシリンダ温度320℃、金型温度140℃で射出成形し、評価用試験片を得た。評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表3に示す。

[0095] 比較例104

ポリアミド(PA1)をポリアミド(PA4)に変更したこと以外は実施例101と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表3に示す。

[0096] 比較例105

ポリアミド(PA1)をポリアミド(PA5)に変更したこと以外は実施

例 101 と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0097] 比較例 106

ガラス繊維の配合量を 100 質量部から 0.5 質量部に変更したこと以外は実施例 101 と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0098] 比較例 107

ガラス繊維の配合量を 100 質量部から 250 質量部に変更した以外は、実施例 101 と同様にして樹脂組成物ペレットを作製しようと試みたが、ストランドに毛羽立ちが発生したため樹脂組成物ペレットを作製することができなかった。

[0099] 比較例 108

ガラス繊維を配合しないポリアミド（PA1）について、評価用試験片を作製した。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0100] [表3-1]

表3

		実施例 101	実施例 102	実施例 103	実施例 104	実施例 105	実施例 106	実施例 107	実施例 108
ポリアミド(A) (質量部)	PA1	PA2	PA3	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1
	100	100	100	100	100	100	100	100	100
充填剤(B) (質量部)	ガラス繊維	100	100	100	50	60	—	5	180
	炭素繊維	—	—	—	—	—	50	—	—
	炭酸カルシウム	—	—	—	—	40	—	—	—
成形品物性									
引張強度 (MPa)		259	256	253	171	169	385	90	275
引張弾性率 (GPa)		18.5	17.8	18.1	10.8	10.0	26.8	3.5	23.0
曲げ強度 (MPa)		394	368	341	261	250	420	130	435
曲げ弾性率 (GPa)		16.2	16.0	16.0	10	9.5	22.5	3.5	21.0
シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)		19	17.3	20.8	40	14.8	46	58	15.2
高温曲げ弾性率 (GPa)		10.4	10.1	9.6	8.6	8.9	8.8	—	11.6
荷重たわみ温度 (°C)		272	269	262	256	271	259	230	276
平衡吸水率 (質量%)		1.5	1.6	1.4	1.8	1.4	1.8	2.6	1
金属蒸着性		A	A	A	A	A	A	A	A

[0101]

[表3-2]

表3(続き)

		比較例 101	比較例 102	比較例 103	比較例 104	比較例 105	比較例 106	比較例 107	比較例 108
ポリアミド(A) (質量部)		PA6T ¹⁾	PA46 ²⁾	PA9T ³⁾	PA4	PA5	PA1	PA1	PA1
		100	100		100	100	100	100	100
充填剤(B) (質量部)	ガラス繊維	100	100		100	100	0.5	250	—
	炭素繊維	—	—		—	—	—	—	—
	炭酸カルシウム	—	—		—	—	—	—	—
成形品物性									
引張強度 (MPa)		149	171	161	245	240	83	ストランド 毛羽立ち のため、 ペレットに することが できなかった	89
引張弾性率 (GPa)		17.1	17.2	13.6	18.1	16.6	3.1		3.4
曲げ強度 (MPa)		245	235	236	385	388	128		100
曲げ弾性率 (GPa)		15.8	13.2	13.3	17.0	17.2	2.9		2.4
シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)		13.6	15.2	15.6	18.0	19.1	63		85
高温曲げ弾性率 (GPa)		8.3	9.0	—	10.2	10.6	—		—
荷重たわみ温度 (°C)		265	290	285	271	272	221		125
平衡吸水率 (質量%)		3.4	3.6	1.9	1.4	1.4	2.7		2.8
金属蒸着性		B	B	B	A	A	A	同上	A

1) PA6T: ソルウェイ社製、商品名Amodel

2) PA46: DSM社製、商品名Stanyl

3) PA9T: クラレ株式会社製、商品名クラレジェネスタG2330、ガラス繊維56質量%含有

[0102] なお、実施例107、並びに比較例103、106及び108については、高温曲げ弾性率についての測定を行っていない。

表3から明らかなように、ポリアミド6T、ポリアミド46又はポリアミド9Tを用いた比較例101～103の成形品は、機械的強度及び弾性率が低く、平衡吸水率が高かった。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。

[0103] また、金属蒸着性についても、ポリアミド6 T、ポリアミド4 6又はポリアミド9 Tを用いた比較例101～103の成形品では、金属層との接着性は低いものであった。

次に、リン原子濃度が50ppm以下であるポリアミド(PA4)は、YI値が大きいため、該ポリアミドから獲られる成形品は、黄色味がかかったものとなり、その商品価値が低下したものとなった(比較例104)。また、リン原子濃度が1000ppm以上であるポリアミド(PA5)は、熔融重合時に分子量上昇が大きく、分子量制御ができなかった(比較例105)。

また、充填剤(B)が過剰に添加された比較例107の樹脂組成物については、ペレットにする際にストランドに毛羽立ちが発生したため、ペレットに供することができなかった。

[0104] これに対して、実施例101～108の成形品は、低吸水率であり、かつ機械物性、耐熱性にも優れている。

これに対して、実施例101～108に供されたポリアミド(PA1)～ポリアミド(PA3)は、熔融重合する際に、分子量制御が可能であり、さらに得られた樹脂の着色はほとんどなく、成形品成形された際に外観に優れたものであった。さらに、該ポリアミド樹脂を用いた実施例101～108の成形品は、低吸水率であり、かつ難燃性、機械物性、耐熱性にも優れている。さらに、実施例101～108の成形品は、金属層との接着強度に優れたものであった。

[0105] 実施例201

減圧下150℃で7時間乾燥したポリアミド(PA1)及びポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE、株式会社喜多村製、商品名:KTL610)を表3の組成となるよう配合してタンブラーにてブレンドし、2軸押出機(東芝機械株式会社製、商品名:TEM37BS)の基部ホッパーに8kg/hの速度で供給し、シリンダ温度:280～300℃、スクリュウ回転数150rpmで押出し、ガラス繊維(日本電気硝子株式会社製、商品名:O3T-296GH)を2kg/hの速度でサイドフィードして樹脂ペレット

を作成した。得られた樹脂ペレットを、射出成形機（フナツク社製、商品名：フナツク！100）にてシリンダ温度300℃、金型温度120℃で射出成形し、評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表4に示す。

[0106] 実施例202

ポリアミド（PA1）をポリアミド（PA2）に変更したこと以外は実施例201と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表4に示す。

[0107] 実施例203

ポリアミド（PA1）をポリアミド（PA3）に変更したこと以外は実施例201と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表4に示す。

[0108] 実施例204

ガラス繊維を炭素繊維PAN系炭素繊維チヨップファイバーに変更したこと以外は実施例201と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表4に示す。

[0109] 実施例205

ポリテトラフルオロエチレン樹脂（株式会社喜多村製、商品名：KTL610）を黒鉛（天然鱗片状黒鉛）（日本黒鉛社製、商品名：特CP）に変更したこと以外は実施例201と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表4に示す。

[0110] 実施例206

ガラス繊維の配合量を33質量部から5質量部に、炭素繊維の配合量を3質量部から5質量部に変更したこと以外は実施例205と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表4に示す。

[0111] 実施例207

ガラス繊維の配合量を5質量部から180質量部に、炭素繊維の配合量を

5質量部から20質量部に変更したこと以外は実施例206と同様にして評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表4に示す。

[0112] 比較例201

ポリアミド6T（ソルヴェイ社製、商品名：A m o d e l）及びポリテトラフルオロエチレン樹脂（株式会社喜多村製、商品名：K T L 6 1 0）を表4の組成となるよう配合してタンブラーにてブレンドし、2軸押出機（東芝機械株式会社製、商品名：T E M 3 7 B S）の基部ホッパーに8 k g / h の速度で供給し、シリンダ温度：3 0 0 ~ 3 4 0 ° C、スクリー回転数1 5 0 r p m で押し出し、ガラス繊維（日本電気硝子株式会社製、商品名：0 3 T - 2 9 6 G H）を2 k g / h の速度でサイドフィードして樹脂ペレットを作成した。得られた樹脂ペレットを、射出成形機（ファナック社製、商品名：ファナック i 1 0 0）にてシリンダ温度3 4 0 ° C、金型温度1 3 0 ° Cで射出成形し、評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表4に示す。

[0113] 比較例202

ポリアミド46（DSM社製、商品名：S t a n y l）及びポリテトラフルオロエチレン樹脂（株式会社喜多村製、商品名：K T L 6 1 0）を表4の組成となるよう配合してタンブラーにてブレンドし、2軸押出機（東芝機械株式会社製、商品名：T E M 3 7 B S）の基部ホッパーに8 k g / h の速度で供給し、シリンダ温度：2 9 0 ~ 3 1 0 ° C、スクリー回転数1 5 0 r p m で押し出し、ガラス繊維（日本電気硝子株式会社製、商品名：0 3 T - 2 9 6 G H）を2 k g / h の速度でサイドフィードして樹脂ペレットを作成した。得られた樹脂ペレットを、射出成形機（ファナック社製、商品名：ファナック i 1 0 0）にてシリンダ温度3 1 0 ° C、金型温度1 2 0 ° Cで射出成形し、評価用試験片を得た。得られた試験片について成形品の物性を測定した。評価結果を表4に示す。

[0114]

[表4-1]

表4

		実施例 201	実施例 202	実施例 203	実施例 204	実施例 205	実施例 206	実施例 207
ポリアミド(A) (質量部)		PA1	PA2	PA3	PA1	PA1	PA1	PA1
		100	100	100	100	100	100	100
繊維状充填剤(B 2) (質量部)	ガラス繊維	33	33	33	—	33	5	180
	炭素繊維	—	—	—	33	—	—	—
固体潤滑剤(C) (質量部)	PTFE	33	33	33	33	—	—	—
	グラファイト	—	—	—	—	33	5	20
成形品物性								
引張強度 (MPa)		140	138	135	262	136	95	282
引張弾性率 (GPa)		9.2	8.4	8.9	16.3	8.9	4.8	24.2
曲げ強度 (MPa)		240	228	220	322	225	142	430
曲げ弾性率 (GPa)		8.9	8.6	8.7	19.6	8.6	3.2	19.6
シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)		52	48	54	42.3	45	58	21
加重たわみ温度 (°C)		243	240	236	242	243	135	279
平衡吸水率 (質量%)		1.9	1.8	1.8	1.7	1.8	2.5	0.9
摺動特性 (比磨耗量)		0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4	0.1

[0115] [表4-2]

表4 (続き)

		比較例 201	比較例 202
ポリアミド(A) (質量部)		PA6T ¹⁾	PA46 ²⁾
		100	100
充填剤(B) (質量部)	ガラス繊維	33	33
	炭素繊維	—	—
固体潤滑剤(C) (質量部)	PTFE	33	33
	グラファイト	—	—
成形品物性			
引張強度 (MPa)		96	101
引張弾性率 (GPa)		8.3	7.9
曲げ強度 (MPa)		180	165
曲げ弾性率 (GPa)		12.8	9.2
シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)		21.6	28.2
加重たわみ温度 (°C)		239	258
平衡吸水率 (質量%)		4.1	4.4
摺動特性 (比磨耗量)		1.8	2.3

1) PA6T: ソルヴェイ社製、商品名Amodel

2) PA46: DSM社製、商品名Stanyl

[0116] 表4から明らかなように、ポリアミド6T又はポリアミド46を用いた比較例201及び202の成形品は、比磨耗量が大きく摺動性が低く、引張強度が低く、平衡吸水率が高かった。

これに対して、実施例201～207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。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、耐熱性に優れると共に寸法安定性に影響を及ぼす吸水性が低く、機械物性等の諸物性に優れており、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組成物は、自動車部品等の輸送機器部品、電気電子機器部品、機械部品等の種々の用途に好適に用いることができる。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。

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（A）及び充填剤（B）を含むポリアミド樹脂組成物であって、
- ポリアミド（A）が、リン原子濃度が50～1000ppm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であり、ポリアミド（A）100質量部に対して充填剤（B）を1～200質量部含む、ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記直鎖脂肪族ジカルボン酸単位が、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に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [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組成物。
- [請求項4] ポリアミド（A）が、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ポリアミドである、請求項1～3のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] ポリアミド（A）の相対粘度が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組成物。
- [請求項6] ポリアミド（A）の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組成物。
- [請求項7] 充填剤（B）が、繊維状充填剤（B1）及び無機充填剤（B2）か

らなる群から選ばれる少なくとも１種であり、繊維状充填剤（Ｂ１）が、ガラス繊維、炭素繊維、全芳香族ポリアミド繊維、セルロース繊維、金属繊維、及び無機化合物のウィスカーもしくは針状結晶からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１～６のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項８] 繊維状充填剤（Ｂ１）が、ガラス繊維、炭素繊維及び無機化合物のウィスカーもしくは針状結晶からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項７に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項９] 繊維状充填剤（Ｂ１）が、ガラス繊維及び／又は炭素繊維である、請求項７又は８に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項１０] 無機充填剤（Ｂ２）が、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ウォラストナイト、モンモリロナイト、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、セピオライト、ゾノライト、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、シリカ、カオリン、クレイ、酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニ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７～９のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項１１] 無機充填剤（Ｂ２）が炭酸カルシウムである、請求項７～１０のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項１２] 充填剤（Ｂ）が繊維状充填剤（Ｂ１）であり、固体潤滑剤（Ｃ）を更に含み、ポリアミド（Ａ）１００質量部に対して繊維状充填剤（Ｂ１）５～２００質量部、固体潤滑剤（Ｃ）５～５０質量部を含む、請求項１～１１のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項１３] 固体潤滑剤（Ｃ）が、フッ素系樹脂、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、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、硫酸マグネシウム及び窒化ホウ素からなる群から選ば

れる少なくとも１種である、請求項１２に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項14] 固体潤滑剤（Ｃ）が、フッ素系樹脂、カーボンブラック及び黒鉛からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１２又は１３に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項15] 固体潤滑剤（Ｃ）が、フッ素系樹脂及び／又は黒鉛である、請求項１２～１４のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項16] 前記フッ素系樹脂がポリテトラフルオロエチレンである、請求項１３～１５のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項17] 請求項１～１６のいずれか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18] 自動車用部品である、請求項１７に記載の成形品。

[請求項19] 電気部品又は電子部品である、請求項１７に記載の成形品。

[請求項20] 表面に金属層を有する、請求項１７～１９に記載の成形品。

[請求項21] 摺動部品である、請求項１７に記載の成形品。