

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4315654号
(P4315654)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 77/00 (2006.01)

C O 8 L 77/00

C O 8 K 3/32 (2006.01)

C O 8 K 3/32

請求項の数 2 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2002-233710 (P2002-233710)
 (22) 出願日 平成14年8月9日(2002.8.9)
 (65) 公開番号 特開2004-75716 (P2004-75716A)
 (43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)
 審査請求日 平成17年7月29日(2005.7.29)

前置審査

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100151965
 弁理士 松井 佳章
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (72) 発明者 園部 健矢
 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内

審査官 村上 騎見高

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリアミド樹脂および(B) アパタイト粒子から成り、(B) アパタイト粒子の総個数のうち、

(B-1) 平均径50nm以下かつ平均アスペクト比5以上である針状の形状を有するアパタイト粒子が0.5~99.5%、

(B-2) 平均厚み50nm以下かつ平均アスペクト比5以上である板状の形状を有するアパタイト粒子が99.5~0.5%であるポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、アパタイト原料がジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物および、炭酸カルシウムおよび/またはフッ化水素、金属フッ化物、フルオロケイ酸塩類およびこれらの混合物から選ばれる1種以上のフッ素化合物からなり、下記(1)~(5)の工程からなることを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(1) ジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物の原料であるリン酸系金属化合物と炭酸カルシウムとジカルボン酸を純水に加えてスラリー状として、

(2) ポリアミド原料と混合し、

(3) ジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物をポリアミド原料溶液中で合成した後、

(4) ジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物以外の上記アパタイト原料を添加し、

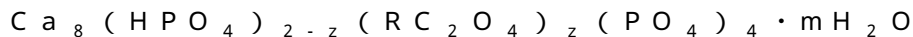
(5) (A) ポリアミド樹脂の重合および(B) アパタイトの生成を同時に行う。

10

20

【請求項 2】

ジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物が下記一般式で示される



(ただし、 $0 < z \leq 1$ 、 $0 \leq m \leq 10$ である。Rは炭素数1以上のアルキル、アリール基を示す。)であることを特徴とする請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な強度、剛性、耐熱性が高く、靱性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、およびリワーク性、バリアー性に優れるポリアミド樹脂組成物に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリアミド樹脂材料の特性を改良あるいは向上させることを目的として、樹脂に無機充填剤を配合することは広く行われている。例えばガラス繊維や炭素繊維などの無機繊維状充填材、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、ウォラストナイトなどの無機物粒子、あるいは雲母、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母などの層状化合物などの各種無機充填材を樹脂に配合する方法が提案され、またこれらの材料のいくつかは、包装・容器などの汎用的消費分野や、自動車分野、電気・電子分野、機械・工業分野、事務機器分野、航空・宇宙分野などの各種部品などに用いられている。

20

【0003】

しかしながら、これらの従来技術によると、得られる成型体の強度や剛性がより向上する点では有効であるものの、ガラス繊維や炭素繊維など無機繊維状充填材を用いた場合には、製品の比重が増加したり、製品の表面外観や表面平滑性が低下したり、製品の靱性が低下したりする問題があった。また押出、成形時などに押出機や成形機のシリンダー、スクリー、金型などの摩耗が生じたり、近年の環境ニーズの高まりにより要求されているリサイクル、リワークによって無機繊維状充填剤の破損により、強度など物性が大きく低下し、再使用できないなどの問題があった。また、雲母、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母などの層状化合物を用いた場合には、成型体のウエルド強度が著しく減少する問題があり、産業用材料として用いることは困難な場合があった。

30

【0004】

そのため、従来技術とは異なった様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な強度、剛性、耐熱性が高く、靱性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、およびリワーク性、バリアー性に優れる、物性バランスのよいポリアミド樹脂組成物が工業的に望まれていた。

上記課題を解決すべく、本発明者らはWO2000-11088号で開示されているように、ポリアミド樹脂と微細なアパタイトからなる樹脂組成物を提案し、靱性を損なうことなく、剛性、強度を向上させたポリアミドを見出した。しかしながら本発明者らの検討の結果、微細なアパタイトの形状が球状であるために、自動車部品、電子電機部品、工業機械部品などの各種部品への応用においては強度、剛性が十分でないということがわかった。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の問題点を解決しうる強度、剛性、耐熱性が高く、靱性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、およびリワーク性、バリアー性に優れる、ポリアミド樹脂および特定の形状、大きさをもつアパタイトから成るポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

50

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリアミド樹脂と特定の形状、大きさをもつアパタイトからなるポリアミド樹脂組成物により上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は以下の通りである。

1. (A)ポリアミド樹脂および(B)アパタイト粒子から成り、(B)アパタイト粒子の総個数のうち、

(B-1)平均径50nm以下かつ平均アスペクト比5以上である針状

の形状を有するアパタイト粒子が0.5~99.5%、

(B-2)平均厚み50nm以下かつ平均アスペクト比5以上である板状の形状を有するアパタイト粒子が99.5~0.5%であるポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、アパタイト原料がジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物および、炭酸カルシウムおよび/またはフッ化水素、金属フッ化物、フルオロケイ酸塩類およびこれらの混合物から選ばれる1種以上のフッ素化合物からなり、下記(1)~(5)の工程からなることを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(1) ジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物の原料であるリン酸系金属化合物と炭酸カルシウムとジカルボン酸を純水に加えてスラリー状として、

(2) ポリアミド原料と混合し、

(3) ジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物をポリアミド原料溶液中で合成した後、

(4) ジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物以外の上記アパタイト原料を添加し、

(5) (A)ポリアミド樹脂の重合および(B)アパタイトの生成を同時に行う。

2. ジカルボン酸-リン酸カルシウム層状複合化合物が下記一般式で示される



(ただし、 $0 < z \leq 1$ 、 $0 \leq m \leq 10$ である。Rは炭素数1以上のアルキル、アリール基を示す。)であることを特徴とする上記1に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で用いられる(A)ポリアミド樹脂とは公知のポリアミド樹脂であれば特に限定されない。例えば、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジパミド(ナイロン116)、ポリウンデカラクタム(ナイロン11)、ポリドデカラクタム(ナイロン12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロンTMHT)である。

【0011】

また、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、ポリノナンメチレンテレフタルアミド(9T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(6T)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11T(H))、およびこれらのうち少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分を含むポリアミド共重合体、およびこれらの混合物などである。

【0012】

これらのポリアミドのうち、製造コストの観点から好ましいポリアミドは、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、およびこれらのうち少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分を含むポリアミド共重合体、およびこれらの混合物などをあげることができる。

【 0 0 1 3 】

上記ポリアミドの原料としては特に限定されるものではなく、公知のアミノ酸、ラクタム、及びジアミンとジカルボン酸とからなる塩及びそのオリゴマーを挙げることができる。上記ポリアミドの原料には、さらに分子量調節や耐熱水性向上のために末端封止剤を添加することができる。末端封止剤としては、モノカルボン酸又はモノアミンが好ましい。その他、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類などを挙げることができる。

【 0 0 1 4 】

末端封止剤として使用できるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、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、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、ナフタレンカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸などを挙げることができる。本発明では、これらのモノカルボン酸を1種用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 1 5 】

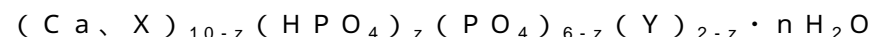
末端封止剤として使用するモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン、アニリン、トリイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミンなどを挙げることができる。本発明では、これらのモノアミンを1種用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 1 6 】

前記ポリアミドの製造方法は特に限定されるものではなく、製造方法として一般的である熔融重合法を用いることができ、例えば、バッチ式重合法、連続式重合法をあげることができる。

【 0 0 1 7 】

本発明で用いられる (B) アパタイト粒子は下記一般式で表され、かつ、ポリアミド樹脂組成物中に、 (B - 1) 平均径 5 0 n m 以下かつ平均アスペクト比 5 以上である針状の形状のアパタイト粒子および (B - 2) 平均厚み 5 0 n m 以下かつ平均アスペクト比 5 以上である板状の形状を有するアパタイト粒子である。



式中、 $0 < z < 1$ 、 $0 < n < 16$ であり、(X) はカルシウム以外の金属元素、(Y) は陰イオン又は陰イオン化合物である。X としては、元素周期律表の 1、2 (カルシウムを除く)、3、4、5、6、7、8、11、12、13 族元素及びこれらの少なくとも一種とスズ、鉛などとの混合物などが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

上記アパタイト粒子は、広角 X 線回折測定を行うと、2θ で約 25.9、31.7 および 32.6 (度) にピークが観測され、それぞれ (002)、(211) および (300) 面に帰属される。

【 0 0 1 9 】

また一般的なアパタイトと呼ばれる化合物では、リン (P) とカルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) のモル比 ((Ca + X) / P) は理論値としては 1.67 であるが、この理論値からはずれた金属欠陥型またはリン欠陥型アパタイトの存在が知られている。上記金属欠陥型またはリン欠陥型アパタイトは広角 X 線回折測定によってアパタイトと同様の構造をとることが確認されている。本発明の (B) アパタイト粒子においても、金属欠陥型またはリン欠陥型アパタイトであってもよい。具体的には、((Ca + X

10

20

30

40

50

) / P) は、好ましくは 1.30 ~ 2.00 であり、さらに好ましくは 1.50 ~ 1.70 であり、最も好ましくは 1.55 ~ 1.68 である。リン (P) とカルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) のモル比は、高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析を用いて求めることができる。(Ca + X) / P 比が上記範囲内であれば、アパタイトの結晶性が低下して、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性が低下する傾向を抑えることができる。

【0020】

また一般式中の (Y) で示される陰イオン又は陰イオン化合物としては、水酸イオン (OH^-)、フッ素イオン (F^-)、塩素イオン (Cl^-) などを挙げることができる。これら陰イオン元素又は陰イオン化合物は 1 種であっても、2 種以上であってもよい。また、前記式中のリン酸水素イオン (HPO_4^{2-})、リン酸イオン (PO_4^{3-})、又は (Y) の一部が炭酸イオン (CO_3^{2-}) に置換した炭酸含有アパタイトであってもよい。

【0021】

本発明で用いられる (B) アパタイト粒子では、上記一般式のうち、カルシウム以外の金属元素 X としては、2 族元素であるマグネシウム、ストロンチウム、バリウム、銅、鉄、又はこれらの 2 種以上からなる混合物があってもかまわない。さらに全金属元素中のカルシウムのモル比 $\text{Ca} / (\text{Ca} + \text{X})$ は 0.70 以上が好ましく、より好ましくは 0.80 以上、もっとも好ましくは 0.90 以上である。上記範囲内であれば、結晶性の良い、微細なアパタイトとなる傾向にある。

【0022】

本発明で用いられる (B) アパタイト粒子のうち、一般式中の (Y) で示される陰イオン又は陰イオン化合物としては、特に限定されないが、樹脂とのなじみの観点から、水酸アパタイト ((Y) が水酸イオン)、フッ素化アパタイト ((Y) の一部又は全部がフッ素イオン)、塩素化アパタイト ((Y) の一部又は全部が塩素イオン)、炭酸含有水酸アパタイト、炭酸含有フッ素化アパタイト、炭酸含有塩素化アパタイト、さらには、これらの混合物が好ましく、さらに結晶性の良い、微細なアパタイトであるためには、水酸アパタイト ((Y) が水酸イオン)、フッ素化アパタイト ((Y) の一部又は全部がフッ素イオン) およびこれらの混合物が好ましい。

【0023】

本発明で用いられる (B-1) 平均径 50 nm 以下かつ平均アスペクト比 5 以上である針状の形状を有するアパタイト粒子とは、その形状が針状、円柱状、六角柱状などの形状をしているものであり、平均径が 50 nm 以下でありかつ平均アスペクト比が 5 以上のもので有れば特に限定されない。また、(B-2) 平均厚み 50 nm 以下かつ平均アスペクト比 5 以上である板状の形状を有するアパタイト粒子とは、その形状が板状、円盤状、短冊状、層状などの形状をしているものであり、平均厚みが 50 nm 以下でありかつ平均アスペクト比が 5 以上のもので有れば特に限定されない。ここで、本発明では、ポリアミド樹脂中に存在するアパタイト粒子各々について、最も長い軸 (長辺) の長さを「粒子長 L 」、それと対応する最も短い軸の長さを、針状である場合は「径 d 」、板状である場合は「厚み d 」と定義して用いる。

【0024】

本発明では、平均粒子長、平均径、平均厚み、および平均アスペクト比は、組成物の単位体積中に粒子長 L_i 、径または厚み d_i のアパタイト粒子が N_i 個存在するとき、

$$\text{平均粒子長 } L = L_i^2 N_i / \sum L_i N_i$$

$$\text{平均径または厚み } d = d_i^2 N_i / \sum d_i N_i$$

$$\text{平均アスペクト比 } L/d = (L_i^2 N_i / \sum L_i N_i) / (d_i^2 N_i / \sum d_i N_i)$$

と定義することができ、(B-1) 針状のアパタイト粒子、および (B-2) 板状のアパタイト粒子それぞれに関して求めることができる。

【0025】

このうち、強度、剛性に優れるポリアミド樹脂組成物を得る観点から、好ましい (B-1) 針状のアパタイト粒子の平均径 d は 40 nm 以下であり、さらに好ましくは 25 nm 以

10

20

30

40

50

下であり、もっとも好ましくは 15 nm である。また、好ましい (B-1) 針状のアパタイト粒子の平均アスペクト比 L/d は 7 以上であり、さらに好ましくは 10 以上であり、もっとも好ましくは 15 以上である。ここで、外観に優れ、また靱性やウエルド強度に優れるポリアミド樹脂組成物を得る観点では、好ましい (B-1) 針状のアパタイト粒子の平均粒子長 L は $1 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.75 \mu\text{m}$ 以下であり、もっとも好ましくは $0.50 \mu\text{m}$ 以下である。

【0026】

同様に、強度、剛性に優れるポリアミド樹脂組成物を得る観点から、好ましい (B-2) 板状のアパタイト粒子の平均厚み d は 40 nm 以下であり、さらに好ましくは 25 nm 以下であり、もっとも好ましくは 15 nm である。また、好ましい (B-2) 板状のアパタイト粒子の平均アスペクト比 L/d は 7 以上であり、さらに好ましくは 10 以上であり、もっとも好ましくは 15 以上である。ここで、外観に優れ、特に靱性やウエルド強度に優れるポリアミド樹脂組成物を得る観点では、好ましい (B-2) 板状のアパタイト粒子の平均粒子長 L は $1 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.75 \mu\text{m}$ 以下であり、もっとも好ましくは $0.50 \mu\text{m}$ 以下である。

【0027】

また、強度、剛性に優れ、より靱性に優れるポリアミド樹脂組成物を得る観点から、(B-1) 針状のアパタイト粒子の平均粒子長を L_1 、(B-2) 板状のアパタイト粒子の平均粒子長を L_2 とした場合の L_1/L_2 は好ましくは 0.01 以上 100 以下であり、さらに好ましくは 0.1 以上 10 以下であり、もっとも好ましくは 0.5 以上 2 以下である。ここで、アパタイト粒子の形状は、ポリアミド樹脂組成物の成形品の薄片をミクロトームなどによって切り出し、アパタイト粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) (写真倍率 2.5 万倍) により求めることができる。

【0028】

上記 (B-1) および (B-2) のアパタイト粒子の広角 X 線回折測定を行うと、アパタイトの (000) 面での回折線ピーク強度が他の面での回折線強度に比べて特異的に強く観察される傾向にある。これは、アパタイト粒子の結晶構造が特定の面で成長しているためである。具体的には、アパタイトの (211)、(300) 面の回折強度をそれぞれ A_{211} 、 A_{300} とした場合、好ましくは A_{300}/A_{211} は 1 以上であり、さらに好ましくは 5 以上であり、もっとも好ましくは 10 以上である。上記範囲内であればアパタイト粒子の結晶性がより高く、ポリアミド樹脂組成物の強度、剛性に優れる傾向にある。

【0029】

本発明で用いられる (B) アパタイト粒子の原料は、特に限定されるものではなく、例えばリン酸系化合物と非リン酸系金属化合物、リン酸系金属化合物や、リン酸系金属化合物と非リン酸系金属化合物とからなる混合物などを挙げることができるが、リン酸系金属化合物と非リン酸系金属化合物とからなる混合物を用いるのが製造コストや製法の容易さからいってより好ましい。ここで、リンに対するカルシウムおよびカルシウム以外の金属元素のモル比 $(Ca + X)/P$ が好ましくは $1.30 \sim 2.00$ 、さらに好ましくは $1.50 \sim 1.70$ 、最も好ましくは $1.55 \sim 1.68$ の範囲のリン酸系金属化合物と非リン酸金属化合物とからなる混合物を原料として用いるのが最も好ましい。上記範囲内であれば、生成するアパタイトは結晶性にすぐれ、微細な粒子となる傾向にある。

【0030】

上記リン酸系金属化合物としては、リン酸一水素カルシウム (CaHPO_4)、リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二リン酸二水素カルシウム ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$)、リン酸二水素カルシウム一水和物 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、二リン酸カルシウム (- および - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)、リン酸三カルシウム (- および - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)、リン酸四カルシウム ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$)、リン酸八カルシウム ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、亜リン酸カルシウム一水和物 ($\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、次亜リン酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$)、リン酸マグネシウム第二・三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、リン酸マグネシウム第三・八水和物 ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8$

H₂O)、リン酸バリウム第二(BaHPO₄)などを挙げることができる。

【0031】

これらの原料は、1種で用いても良いし、2種以上組み合わせて用いても良い。2種以上組み合わせる場合には、例えば、リン酸一水素カルシウム二水和物(CaHPO₄・2H₂O)と二リン酸二水素カルシウム(CaH₂P₂O₇)とを用いるように、同種の金属元素を含有する原料の組み合わせや、リン酸一水素カルシウム二水和物(CaHPO₄・2H₂O)とリン酸マグネシウム第二・三水和物(MgHPO₄・3H₂O)とを用いるように、異種の金属元素を含有する原料の組み合わせなどが例示されるが、いずれでも差し支えない。

【0032】

上記非リン酸系金属化合物としては、リン酸系以外で金属元素と化合物を形成するものであれば特に限定されるものではなく、金属水酸化物(水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウムなど)、金属塩化物(塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アルミニウム、塩化鉄(二価、三価)など)、金属フッ化物(フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アルミニウムなど)、金属臭化物(臭化カルシウムなど)である。

【0033】

また、金属ヨウ化物(ヨウ化カルシウムなど)、金属炭化物(炭化カルシウムなど)、金属酸化物(酸化カルシウムなど)、炭酸金属塩(炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アルミニウムなど)、硫酸金属塩(硫酸カルシウムなど)、硝酸金属塩(硝酸カルシウムなど)、ケイ酸金属塩(ケイ酸カルシウムなど)などの無機金属化合物や、金属元素とモノカルボン酸との化合物(酢酸カルシウム、安息香酸カルシウム、ステアリン酸カルシウムなど)、金属元素とジカルボン酸との化合物(しゅう酸カルシウム、酒石酸カルシウムなど)、金属元素とトリカルボン酸との化合物(クエン酸カルシウムなど)などを挙げることができる。

【0034】

これら原料は、1種で用いても良いし、2種以上組み合わせて用いても良い。2種以上組み合わせる場合には、例えば水酸化カルシウムと炭酸カルシウムとの混合物のように、同種の金属元素を含有する化合物を組み合わせても良いし、例えば、炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムとの混合物のように、異種の金属元素を含有する化合物を組み合わせても良い。本発明では、これら化合物の中でも、経済性および複合体の機械的物性がより優れていることから、金属水酸化物、金属フッ化物、金属塩化物および炭酸金属塩、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。特に2族元素であるカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムの水酸化物、フッ化物、塩化物および炭酸塩、あるいはこれらの混合物がより好ましく、その中でもカルシウムの水酸化物、フッ化物、塩化物および炭酸塩、あるいはこれらの混合物が最も好ましく用いられる。

【0035】

本発明で用いられる(B-1)平均径50nm以下かつ平均アスペクト比5以上である針状の形状を有するアパタイト粒子の製造方法は特に限定されるものではなく、上記列挙の原料を用いて、公知の方法によって製造することができる。例えば、特開2001-287903号公報には、特定のカルシウム化合物およびリン酸または亜リン酸のエステル化合物を原料として、水熱合成することによって微細かつ高アスペクト比の針状アパタイト粒子を得る方法が開示されている。

【0036】

本発明で用いられる(B-2)平均厚み50nm以下かつ平均アスペクト比5以上である板状の形状を有するアパタイト粒子の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方

10

20

30

40

50

法を用いることができる。例えば、特開平10-45405号公報には、リン酸塩とカルシウム塩から作製した非晶質リン酸カルシウムスラリーと脂肪族アミンを添加して水熱処理することによって板状アパタイトを得る方法が開示されている。

【0037】

本発明のポリアミド樹脂組成物とは、(A)ポリアミド樹脂と(B)アパタイト粒子から成るポリアミド樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂中の(B)アパタイト粒子のうち、(B-1)平均径50nm以下かつ平均アスペクト比5以上である針状の形状を有するアパタイト粒子が0.5~99.5%、(B-2)平均厚み50nm以下かつ平均アスペクト比5以上である板状の形状を有するアパタイト粒子が99.5~0.5%であることを特徴とする。ここで、該ポリアミド樹脂中の該アパタイト粒子は(B-1)および(B-2)のアパタイト粒子が二次凝集を起こした状態で分散してもかまわないが、より強度、合成に優れ、靱性、ウエルド強度に優れるポリアミド樹脂組成物を得るといった観点から、該アパタイト粒子は(B-1)、(B-2)ともになるべく二次凝集を起こさずに単分散しているほうがよい。

10

【0038】

ここで、アパタイト粒子の分散状態は、ポリアミド樹脂組成物の成形品の薄片をミクロームなどによって切り出し、アパタイト粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)(写真倍率3.0万倍)により観察することができる。

本発明で用いられる(B-1)針状のアパタイト粒子および(B-2)板状のアパタイト粒子は、該ポリアミド樹脂中の(B)アパタイト粒子のうち、(B-1)0.5~99.5%に対して(B-2)99.5~0.5%で存在する。ここで、強度、剛性、靱性、ウエルド強度にすぐれ、またバリアー性、寸法精度にも優れたバランスの取れたポリアミド樹脂組成物を得るといった観点から、好ましくは(B-1)10~90%に対して(B-2)90~10%であり、さらに好ましくは(B-1)20~80%に対して(B-2)80~20%であり、最も好ましくは(B-1)40~60%に対して(B-2)60~40%である。

20

【0039】

本発明のポリアミド樹脂組成物におけるアパタイト粒子の含有量は特に限定されないが、好ましくはポリアミド樹脂組成物100質量部に対して、0.01から100質量部であり、さらに好ましくは0.1から50質量部であり、最も好ましくは1から20質量部である。上記範囲内であれば樹脂の補強効果に優れ、また成型時の流動性や成形性を落とす傾向を避けることができる。該質量比はポリアミド樹脂組成物のペレットや成形品などをJIS R3420に従って強熱減量(Ig loss)を測定し、その質量減少量から求めることができる。例えば、ペレットを十分乾燥した後、白金皿に約1g秤量し、650±20の電気炉で灰化し、冷却後、その質量を秤り、アパタイト粒子の含有量を定量する。

30

【0040】

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は、例えば、(A)ポリアミド樹脂に(B)アパタイト粒子を熔融混練する方法、ポリアミド樹脂原料に、(B)アパタイト粒子を添加して、(A)ポリアミド樹脂の重合を行う方法など特に限定されるものではない。ここで、アパタイト粒子の分散性に優れ、強度、剛性、靱性、ウエルド強度、バリアー性、寸法精度に優れた物性的にバランスの取れたポリアミド樹脂組成物を得るといった観点から、ポリアミド原料とアパタイト粒子の原料を配合し、次いで(A)ポリアミド樹脂の重合および(B)アパタイト粒子の合成を同時に行うのが好ましい方法である。

40

【0041】

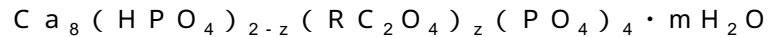
上記ポリアミド原料とアパタイト粒子の原料を配合し、次いで(A)ポリアミド樹脂の重合および(B)アパタイト粒子の合成を同時に行う方法において、アパタイト粒子の原料は、生成するアパタイト粒子が微細であり、かつ高L/dとするといった観点から、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物を含む原料を用いることが好ましく、さらに好ましくは、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物およびフッ素化合物を含む原料を用

50

いることが好ましい。

【0042】

本発明で用いられるジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物とは下記一般式で示される。



ただし、 $0 < z \leq 1$ 、 $0 \leq m \leq 10$ である。Rは炭素数1以上のアルキル、アリール基を示し、具体的には CH_2 、 C_2H_4 などの直鎖メチレン基およびその置換体、 C_2H_2 などの不飽和結合を有するアルケンおよびその置換体、 C_6H_4 、 C_{10}H_8 などの芳香族基およびその置換体を挙げることができる。ここで、アパタイト粒子が微分散して、強度、剛性が高く、靱性、ウエルド強度に優れるポリアミド樹脂組成物を得る目的から、好ましいジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物は、Rが $(\text{CH}_2)_n$ 、 $1 \leq n \leq 10$ 、Rが C_6H_4 であり、さらに製造方法の容易さからRが $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_4$ 、 $(\text{CH}_2)_6$ 、 $(\text{CH}_2)_8$ 、 $(\text{CH}_2)_{10}$ であることがより好ましい。

10

【0043】

本発明で用いられるジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物は、上記一般式によって表されるものであれば特に限定されないが、好ましくは平均厚みが50nm以下であり、さらに好ましくは40nm以下、最も好ましくは25nm以下であり、かつ平均アスペクト比が5以上、さらに好ましくは7以上、最も好ましくは10以上の形状を有するものである。

【0044】

20

上記ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物の同定は、例えば、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析、広角X線回折、赤外吸収スペクトル、示差熱分析法などで確認することができる。ここで、広角X線回折での確認方法をより具体的に述べれば、Rが $(\text{CH}_2)_4$ 、すなわち、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ である場合、X線の線源として、銅K α (波長 = 0.1542nm)を用いて、広角X線回折を測定し、回折角(2 θ)が3.8度付近に強い(100)面ピークが存在する。

【0045】

上記ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物の原料としては特に限定されるものではなく、前記リン酸系化合物と非リン酸系金属化合物、リン酸系金属化合物や、リン酸系金属化合物と非リン酸系金属化合物とからなる混合物とジカルボン酸を混合した原料を挙げることができる。さらにコスト的に有利で、効率よくジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物を得るための原料としては、リン酸一水素カルシウム(CaHPO_4)、リン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二リン酸二水素カルシウム($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$)、リン酸二水素カルシウム一水和物($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、リン酸三カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウムの中から選ばれた少なくとも2種類以上の混合物とジカルボン酸を混合した原料を挙げることができる。

30

【0046】

上記ジカルボン酸としては、例えば、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカン二酸、エイコジオン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、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、ヘキサヒドロテレフタル酸、ジグリコール酸などを挙げることができる。本発明では、これらの重合可能なジカルボン酸を1種用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0047】

本発明で用いられるジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物の合成方法は特に限定されるものではなく、例えば、Journal of Inclusion Phenomena 2, 127-134 (1984)やBulletin of the Chemical Society of Japan 56, 3843-3844 (1983)に述べられているように

50

、 - リン酸三カルシウムとジカルボン酸を混合して、pHを6に調整して40度で加熱処理する方法など公知の合成方法をあげることができる。得られたジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物は、このままスラリーとして用いてもよいし、ろ過分離法や遠心分離法によって固液分離して使用しても差し支えない。

【0048】

ここで、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物を効率よく製造し、その後生成するアパタイトとポリアミド樹脂とのなじみを良好とする観点から、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物はポリアミド原料溶液中で合成されることが好ましい。より具体的には、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物の原料と、ポリアミド原料溶液を混合し、加熱攪拌することによって、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物がポリアミド原料溶液に分散したスラリー状態で得ることができる。該スラリーは、そのままポリアミドの重合用に用いることもできるために、製造工程、製造コストを考慮した場合有用な方法ということができる。

10

【0049】

上記方法において、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物の原料の好ましい組成は、カルシウムとリンのモル比(Ca/P)が1.30~1.60、さらに好ましくは1.40から1.55、最も好ましくは1.45から1.50である。上記範囲内であれば結晶性のよいジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物を得ることができる。さらに同様な理由から、カルシウムとジカルボン酸(Ca/ジカルボン酸)のモル比は好ましくは1から30であり、さらに好ましくは5から25であり、もっと好ましくは10から20である。

20

【0050】

ポリアミド原料溶液中でジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物を得る際の加熱温度は、生成速度、収率の観点から、好ましくは40 から100 であり、さらに好ましくは50 から90 であり、最も好ましくは60 から80 である。

本発明で用いられるフッ素化合物とは、特に限定されないが、好ましくは、フッ化水素やフッ化カルシウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム、フッ化アンモニウム、フッ化バリウムなどの金属のフッ化物や、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム、ヘキサフルオロケイ酸マグネシウム六水和物などのフルオロケイ酸塩類およびこれらの混合物などをあげることができる。これらのなかでも針状の粒子を得る観点から、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウムなどの金属のフッ化物が好ましい。これらは一種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせて用いても良い。

30

【0051】

本発明で用いられるポリアミド原料とアパタイト粒子の原料を配合し、次いで(A)ポリアミド樹脂の重合および(B)アパタイト粒子の合成を同時に行う方法において、アパタイト粒子の原料としては、上記ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物または、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物およびフッ素化合物の他に、前記(B)アパタイト粒子の原料で列記した化合物を加えて用いることができる。例えば、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物と炭酸カルシウムの組み合わせ、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、フッ化カルシウムと炭酸カルシウムの組み合わせ、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、フッ化カルシウム、リン酸水素カルシウム、炭酸カルシウムの組み合わせ、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、フッ化カルシウム、リン酸八カルシウム、炭酸カルシウムの組み合わせなどを挙げることができる。このときアパタイト粒子の原料に占めるジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物またはジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物およびフッ素の含有割合は特に限定されるものではないが、好ましくは、総原料質量に対して、70%、さらに好ましくは80%、もっと好ましくは90%以上である。

40

【0052】

さらに、該アパタイト粒子の原料において、好ましいカルシウムCaおよびカルシウム以外の金属XとリンPのモル比(Ca+X)/Pは1.30~2.00、より好ましくは1

50

． 5 0 ~ 1 . 7 0、もっと好ましくは 1 . 5 5 ~ 1 . 6 8 である。上記範囲であれば生成するアパタイト粒子は微細かつ高アスペクト比となり、また針状および板状の形状を有するアパタイト粒子それぞれが生成しやすい傾向にある。同様な理由から好ましいカルシウム Ca およびカルシウム以外の金属 X とフッ素 F のモル比 $(\text{Ca} + \text{X}) / \text{F}$ は、 4 . 0 0 ~ 1 0 0 であり、さらに好ましくは 4 . 5 ~ 5 0 であり、もっと好ましくは 4 . 8 ~ 2 0 である。同様な理由から、全金属元素中のカルシウムのモル比 $\text{Ca} / (\text{Ca} + \text{X})$ は 0 . 7 0 以上であり、より好ましくは 0 . 8 0 以上、もっとも好ましくは 0 . 9 0 以上であれば結晶性の良い、微細なアパタイトとなる傾向にある。

【 0 0 5 3 】

該製造方法において、ポリアミドの原料とアパタイト粒子の原料の混合方法は特に限定されるものではなく、ポリアミド、アパタイト粒子の各原料となる固形成分を混合し水系溶媒に投入する方法や各原料を予め水溶媒でスラリー化して互いに混合する方法などをあげることができる。

10

【 0 0 5 4 】

前記ポリアミドの重合方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。その際、アパタイト粒子の原料も同時に加熱され、そのままアパタイトの水熱合成条件下となり、アパタイト粒子が微分散したポリアミド樹脂組成物を得ることができる。ポリアミドの重合の例としては、 1 1 - アミノウンデカン酸などの水に難溶な成分を原料とし、 2 0 0 から 2 9 0 で加熱し重縮合する方法、 - カプロラクタム水溶液を原料とし、必要に応じてモノカルボン酸などの末端封鎖剤、あるいは アミノカプロン酸などの反応促進剤を加えて、不活性ガスを流通させながら、 2 0 0 から 2 9 0 に加熱し重縮合するラクタム類の開環重縮合法、ヘキサメチレンアジパミド水溶液などのジアミン成分とジカルボン酸成分との塩水溶液を原料とし、 2 0 0 から 2 9 0 に加熱濃縮し、発生する水蒸気圧を 1 0 から 2 0 気圧の間の適当な圧力に保ち、最終的には圧力を抜き、常圧あるいは減圧し重縮合を行う熱溶融重縮合法などを用いることができる。

20

【 0 0 5 5 】

さらには、ジカルボン酸ハライド成分とジアミン成分とを溶液中で重縮合させる溶液法なども用いることができる。これらの方法は必要に応じて組合わせてもよい。また重合を更に進めるために、重縮合物の融点以下の温度で行う固相重合法を追加して行うこともできる。重合形態としては、バッチ式でも連続式でもよい。重合装置も特に制限されるものではなく、公知の装置、例えば、オートクレーブ型の反応器、タンブラー型反応器、ニーダーなどの押出機型反応器などを用いることができる。

30

【 0 0 5 6 】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、成形性改良剤を添加しても差し支えない。前記成形性改良剤は、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド化合物、ポリアルキレングリコールあるいはその末端変性物、低分子量ポリエチレンあるいは酸化低分子量ポリエチレン、置換ベンジリデンソルビトール、ポリシロキサン、カプロラクトン類、無機結晶核剤類からなる化合物類から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。

【 0 0 5 7 】

本発明の摺動部品用ポリアミド樹脂組成物には、更なる熱劣化、熱時の変色防止、耐熱エージング性、耐候性の向上を目的に、劣化抑制剤を添加しても差し支えない。前記劣化抑制剤は、酢酸銅やヨウ化銅などの銅化合物やヒンダードフェノール化合物などのフェノール系安定剤、ホスファイト系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、トリアジン系安定剤、イオウ系安定剤から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。

40

【 0 0 5 8 】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、着色剤を添加しても差し支えない。前記着色剤は、ニグロシンなどの染料、酸化チタンあるいはカーボンブラックなどの顔料、あるいはアルミニウム、着色アルミニウム、ニッケル、スズ、銅、金、銀、白金、酸化鉄、ステンレス、チタンなどの金属粒子、マイカ製パール顔料、カラーグラファイト、カラーガラス繊維

50

、カラーガラスフレークなどのメタリック顔料などから選ばれる少なくとも1種の着色剤である。

【0059】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、導電性カーボンブラックを添加しても差し支えない。前記導電性カーボンブラックは、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブなどから選ばれる少なくとも1種のカーボンブラックであり、中でも良好な鎖状構造を有し凝集密度が大きいものが好ましい。本発明の摺動部品用ポリアミド樹脂組成物には、難燃剤を配合してもさせても差し支えない。難燃剤は、非ハロゲン系難燃剤、あるいは臭素系難燃剤が好ましい。

【0060】

前記非ハロゲン系難燃剤は、赤リン、リン酸アンモニウム、あるいはポリリン酸アンモニウムなどのリン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズ、錫酸亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛などの金属水酸化物あるいは無機金属化合物の水和物や、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウムなどのホウ酸化合物などの無機化合物系難燃剤、メラミン、メラム、メレム、メロン（300以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物）、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジポグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂などのトリアジン系難燃剤、シリコーン樹脂、シリコーンオイル、シリカなどのシリコーン系難燃剤から選ばれる少なくとも1種の難燃剤である。

【0061】

前記臭素系難燃剤は、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノール型エポキシ系重合体および臭素系架橋芳香族重合体からなる化合物類から選ばれる少なくとも1種の難燃剤である。

本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、無機充填材を配合しても差し支えない。前記無機充填剤は、ガラス繊維、炭素繊維、ウォラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、アパタイト、リン酸ナトリウム、蛍石、窒化珪素、チタン酸カリウム、二硫化モリブデンなどから選ばれる少なくとも1種の無機充填剤である。

【0062】

本発明の摺動部品用ポリアミド樹脂組成物は、各種成形加工性に優れるため、公知の成形方法、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、発泡成形、熔融紡糸など、一般に知られているプラスチック成形方法を用いても、良好に成形加工ができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、強度、剛性、耐熱性が高く、韌性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、およびリワーク性、バリアー性に優れるため、包装・容器等の汎用的消費分野や、自動車分野、電気・電子分野、機械・工業分野、事務機器分野、航空・宇宙分野等の各種部品等への応用が期待される。

【0063】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した評価は、以下の方法により実施した。

(1) 硫酸相対粘度測定

98%濃硫酸100gに対してペレット状、もしくは成形品から切り出した樹脂組成物1.00gを溶解させ、JIS K6810に従って25℃にて測定した。

(2) アパタイトの含有量(質量部/100質量部ポリアミド樹脂組成物)

ポリアミド樹脂組成物を 100 ± 20 で8時間乾燥し冷却する。白金皿に、乾燥した樹脂組成物を1gとり、 650 ± 20 の電気炉で灰化し、冷却後、その質量を秤り、アパタイトの含有量を定量した。

【 0 0 6 4 】

(3) 原料、アパタイト原料液あるいはアパタイトのカルシウムおよびカルシウム以外の金属とリンとのモル比 $(Ca + X) / P$ 、およびカルシウムおよびカルシウム以外の金属とフッ素とのモル比 $(Ca + X) / F$ 、さらに原料、アパタイト原料液あるいはアパタイトのカルシウム以外の金属およびリン、またはフッ素を定量し、モル比を算出した。例として、カルシウムとリンの定量方法を示す。カルシウム以外の金属の場合は、使用した金属の特性波長によって定量した。

(3 - 1) カルシウムの定量 :

原料、アパタイト原料液あるいはアパタイト 0.5 g を白金皿に秤量し、500 電気炉で炭化する。冷却後、塩酸 5 ml および純水 5 ml を加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え 500 ml とした。装置は Thermo Jarrell Ash 製 I R I S / I P を用いて、高周波誘導結合プラズマ (I C P) 発光分析により、波長 317.933 nm にて定量した。

10

(3 - 2) リンの定量 :

原料、アパタイト原料液あるいはアパタイト 0.5 g を秤量し濃硫酸を 20 ml 加え、ヒーター上で湿式分解した。冷却後、過酸化水素 5 ml を加え、ヒーター上で加熱し、全量が 2 ~ 3 ml になるまで濃縮した。再び冷却し、純水で 500 ml とした。装置は Thermo Jarrell Ash 製 I R I S / I P を用いて、高周波誘導結合プラズマ (I C P) 発光分析により、波長 213.618 (nm) にて定量した。

【 0 0 6 5 】

20

(4) 広角 X 線回折

測定条件は以下のとおりである。

X 線 : 銅 K

波数 : 0.1542 nm

管電圧 : 40 KV

管電流 : 200 mA

走査速度 : 4 deg. / min

発散スリット : 1 deg.

散乱スリット : 1 deg.

受光スリット : 0.15 mm

30

【 0 0 6 6 】

(5) 透過型電子顕微鏡 (T E M) 観察

(5 - 1) アパタイト粒子の形状観察

成形品を用いて、Reichert - Nissei 製クライオミクロトームを用いて約 50 nm の超薄切片を作成した。透過型電子顕微鏡 (T E M) 観察は、日立製作所 (株) 製 H F - 2000 用いて、3.0 万倍の明視野像を撮影し、100 個のアパタイト粒子を任意に選択して、アパタイトの形状の判別およびその平均径または、平均厚み、平均長および平均アスペクト比を求めた。

【 0 0 6 7 】

(5 - 2) アパタイト粒子の凝集状態観察

40

成形品を用いて、Reichert - Nissei 製クライオミクロトームを用いて約 50 nm の超薄切片を作成した。透過型電子顕微鏡 (T E M) 観察は、日立製作所 (株) 製 H F - 2000 用いて、3.0 万倍の明視野像を撮影し、以下の判別方法により評価した。

。 総アパタイト粒子 100 個のうち、10 % 未満のアパタイト粒子が二次凝集している

。

。 総アパタイト粒子 100 個のうち、50 % 未満のアパタイト粒子が二次凝集している

。

× 総アパタイト粒子 100 個のうち、50 % 以上のアパタイト粒子が二次凝集している

。

50

【 0 0 6 8 】

(5 - 3) アパタイト粒子の個数

成形品を用いて、Reichert - Nissei 製クライオミクロトームを用いて約 50 nm の超薄切片を作成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は、日立製作所 (株) 製 HF - 2000 用いて、3.0 万倍の明視野像を撮影し、100 個のアパタイト粒子について、以下の判別方法により求めた。

針状粒子 (針状、円柱状、六角柱状) の存在割合 (%) = (針状の形状を有する粒子数 / 100 個のアパタイト) × 100

板状粒子 (板状、円盤状、短冊状、層状) の存在割合 (%) = (板状の形状を有する粒子数 / 100 個のアパタイト) × 100

10

【 0 0 6 9 】

(6) ポリアミド樹脂組成物の物性

射出成形機 (日精樹脂 (株) 製 PS 40E) を用いて、シリンダー温度 280、金型温度 80 に設定し、射出 14 秒、冷却 15 秒の射出成形条件で評価用ダンベル片、短冊片を得た。

(6 - 1) 曲げ弾性率 (GPa) および曲げ強度 (MPa)

ASTM D 790 に準じて行った。

(6 - 2) 引張り強度 (MPa) および引張り伸度 (%)

ASTM D 638 に準じて行った。

(6 - 3) ノッチ付き Izod 衝撃強度

20

ASTM D 256 に準じて行った。

(6 - 4) 荷重たわみ温度 ()

ASTM D 648 に準じて行った。

【 0 0 7 0 】

(6 - 5) 線膨張係数

Perkin - Elmer 社製 TMA - 7 を用いて、5.00 / min の昇温速度で測定し、-23 ~ 80 の温度範囲で測定した。

(6 - 6) リワーク性

成形品 (初期成形品) を粉砕機により粉砕し、得られた粉砕品を用いて成形を行った。この操作を更に 4 回繰り返す、最終的に得られた成形品 (リワーク品) の引張り強度を測定し、

30

(リワーク品の引張強度) / (初期成形品の引張強度)

の引張強度保持率で比較した。

【 0 0 7 1 】

(6 - 7) ウエルド強度保持率

ウエルド部を有する短冊片を成形し、ASTM D 638 に準じて行った (23、50 % 湿度)。ウエルド強度保持率は以下の式に従って算出した。

ウエルド強度保持率 = (ウエルド部を有するダンベル片の引張強度) / (ウエルド部を有さないダンベル片の引張強度) × 100 (%)

(6 - 8) 吸水率

40

得られたダンベル片を 23 で蒸留水に浸して、120 時間後取り出した。その後、23 度、湿度 50 % 雰囲気下で 30 分放置した後に質量を測定した。吸水率は以下の式に従って算出した。

吸水率 = (吸水処理後の質量) / (吸水処理前の質量) × 100 (%)

【 0 0 7 2 】

【 参考実施例 1 】

リン酸一水素カルシウム二水和物 750 g (4.36 mol) と炭酸カルシウム 261.6 g (2.62 mol)、アジピン酸 127 g (0.873 mol) を蒸留水 25 L に加えて、攪拌した。その後、溶液の pH を、アンモニア水を使用して 6.2 から 6.5 に調整しながら 40 で 4 時間加熱処理を行った。ろ過して、40、真空乾燥機で 3 日間

50

乾燥処理を行い、白い粉末を得た。金属分析、広角X線回折測定を行い、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であることを確認した。

【0073】

50質量%のポリアミド66の原料(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)の水溶液を30Kg作製した。さらに、アパタイト粒子の原料としてとして、上記で作製したジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物898g(0.872mol)、炭酸カルシウム30g(0.30mol)の20%水懸濁液を作製した。

該ポリアミド66原料の水溶液と該アパタイト粒子の原料の混合懸濁液、さらに分子量調整用にヘキサメチレンジアミン101g(0.873mol)を、攪拌装置を有し、かつ下部に拔出しノズルを有する70リットルのオートクレーブ中に仕込み、50の温度下、十分攪拌した。窒素で置換した後、攪拌しながら温度を50から約270まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.77Mpaになるが、圧力が1.77Mpa以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を約1時間続けた。その後、約1時間をかけ、圧力を大気圧まで降圧し、更に約270、大気圧で約1時間保持した後、攪拌を停止し、下部ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットを得た。このペレットの98%硫酸相対粘度(1g/100ml) η は3.0であった。得られたペレットを射出成形品として評価した。評価結果を表1、2に示す。

【0074】

【実施例2】

リン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)750g(4.36mol)と炭酸カルシウム(CaCO_3)261.6g(2.62mol)、アジピン酸127g(0.873mol)を5kgの純水に加えてスラリー状とし、50質量%のポリアミド66の原料(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)の水溶液30Kgと混合した。これを、攪拌装置を有しかつ下部に拔出しノズルを有する70リットルのオートクレーブ中に仕込み、50の温度下、6時間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーをサンプリングして、ろ過、乾燥後、金属分析、広角X線回折測定を行い、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であることを確認した。

【0075】

この白色スラリーに炭酸カルシウム30g(0.30mol)、分子量調整用にヘキサメチレンジアミン101g(0.873mol)を加え、窒素で置換した後、攪拌しながら温度を50から約270まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.77Mpaになるが、圧力が1.77Mpa以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を約1時間続けた。その後、約1時間をかけ、圧力を大気圧まで降圧し、更に約270、大気圧で約1時間保持した後、攪拌を停止し、下部ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットを得た。このペレットの98%硫酸相対粘度(1g/100ml) η は3.0であった。得られたペレットを射出成形品として評価した。評価結果を表1、2に示す。図1の(a)に、得られた成形品の広角X線回折パターンを示す。この様に、本発明のポリアミド樹脂組成物中のアパタイトは(n00)面での回折ピーク強度が他の面での回折線強度に比べて特異的に強く観察される傾向にある。0

【0076】

【実施例3】

リン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)750g(4.36mol)と炭酸カルシウム(CaCO_3)143.8g(1.43mol)、アジピン酸127g(0.873mol)を5kgの純水に加えてスラリー状とし、50質量%のポリアミド66の原料(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)の水溶液30Kgと混合した。これを、攪拌装置を有しかつ下部に拔出しノズルを有する70リットルのオート

クレーブ中に仕込み、50 の温度下、6 時間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーをサンプリングして、ろ過、乾燥後、金属分析、広角 X 線回折測定を行い、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生成していることを確認した。

【0077】

この白色スラリーに炭酸カルシウム 76 g (0.76 mol)、フッ化カルシウム 57 g (0.73 mol)、分子量調整用にヘキサメチレンジアミン 101 g (0.873 mol) を加え、窒素で置換した後、攪拌した。以降の操作は実施例 1 同様に行った。得られたペレットの 98% 硫酸相対粘度 (1 g / 100 ml) r は 3.0 であり、射出成形品として評価した。評価結果を表 1、2 に示す。

10

【0078】

【実施例 4】

リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 750 g (4.36 mol) と炭酸カルシウム (CaCO_3) 143.8 g (1.43 mol)、アジピン酸 127 g (0.873 mol) を 5 kg の純水に加えてスラリー状とし、50 質量% のポリアミド 66 の原料 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) の水溶液 30 kg と混合した。これを、攪拌装置を有しかつ下部に拔出しノズルを有する 70 リットルのオートクレーブ中に仕込み、50 の温度下、6 時間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーをサンプリングして、ろ過、乾燥後、金属分析、広角 X 線回折測定を行い、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生成していることを確認した。

20

【0079】

この白色スラリーに炭酸カルシウム 75 g (0.75 mol)、分子量調整用にヘキサメチレンジアミン 101 g (0.873 mol) を加え、窒素で置換した後、攪拌した。以降の操作は実施例 1 同様に行った。得られたペレットの 98% 硫酸相対粘度 (1 g / 100 ml) r は 3.0 であり、射出成形品として評価した。評価結果を表 1、2 に示す。

【0080】

【実施例 5】

リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 750 g (4.36 mol) と炭酸カルシウム (CaCO_3) 143.8 g (1.43 mol)、アジピン酸 127 g (0.873 mol) を 5 kg の純水に加えてスラリー状とし、50 質量% のポリアミド 66 の原料 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) の水溶液 30 kg と混合した。これを、攪拌装置を有しかつ下部に拔出しノズルを有する 70 リットルのオートクレーブ中に仕込み、50 の温度下、6 時間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーをサンプリングして、ろ過、乾燥後、金属分析、広角 X 線回折測定を行い、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生成していることを確認した。

30

【0081】

この白色スラリーに炭酸カルシウム 69 g (0.69 mol)、フッ化カルシウム 5.1 g (0.065 mol)、分子量調整用にヘキサメチレンジアミン 101 g (0.873 mol) を加え、窒素で置換した後、攪拌した。以降の操作は実施例 1 同様に行った。得られたペレットの 98% 硫酸相対粘度 (1 g / 100 ml) r は 3.0 であり、射出成形品として評価した。評価結果を表 1、2 に示す。

40

【0082】

【実施例 6】

リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 750 g (4.36 mol) と炭酸カルシウム (CaCO_3) 143.8 g (1.43 mol)、アジピン酸 127 g (0.873 mol) を 5 kg の純水に加えてスラリー状とし、50 質量% のポリアミド 66 の原料 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) の水溶液 30 kg と混合した。これを、攪拌装置を有しかつ下部に拔出しノズルを有する 70 リットルのオート

50

クレーブ中に仕込み、50 の温度下、6 時間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーをサンプリングして、ろ過、乾燥後、金属分析、広角 X 線回折測定を行い、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生成していることを確認した。

【0083】

この白色スラリーにフッ化カルシウム 57 g (0.73 mol)、分子量調整用にヘキサメチレンジアミン 101 g (0.873 mol) を加え、窒素で置換した後、攪拌した。以降の操作は実施例 1 同様に行った。得られたペレットの 98 % 硫酸相対粘度 (1 g / 100 ml) r は 3.0 であり、射出成形品として評価した。評価結果を表 1、2 に示す。

10

【0084】

【実施例 7】

リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 750 g (4.36 mol) と炭酸カルシウム (CaCO_3) 261.6 g (2.62 mol)、アジピン酸 127 g (0.873 mol) を 5 kg の純水に加えてスラリー状とし、50 質量 % のポリアミド 66 の原料 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) の水溶液 30 Kg と混合した。これを、攪拌装置を有しかつ下部に拔出しノズルを有する 70 リットルのオートクレーブ中に仕込み、50 の温度下、6 時間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーをサンプリングして、ろ過、乾燥後、金属分析、広角 X 線回折測定を行い、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生成していることを確認した。

20

【0085】

この白色スラリーに炭酸カルシウム 174 g (1.74 mol)、分子量調整用にヘキサメチレンジアミン 101 g (0.873 mol) を加え、窒素で置換した後、攪拌した。以降の操作は実施例 1 同様に行った。得られたペレットの 98 % 硫酸相対粘度 (1 g / 100 ml) r は 3.0 であり、射出成形品として評価した。評価結果を表 1、2 に示す。

【0086】

【実施例 8】

リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 750 g (4.36 mol) と炭酸カルシウム (CaCO_3) 143.8 g (1.43 mol)、アジピン酸 127 g (0.873 mol) を 5 kg の純水に加えてスラリー状とし、50 質量 % のポリアミド 66 の原料 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) の水溶液 15 Kg と混合した。これを、攪拌装置を有しかつ下部に拔出しノズルを有する 70 リットルのオートクレーブ中に仕込み、50 の温度下、6 時間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーをサンプリングして、ろ過、乾燥後、金属分析、広角 X 線回折測定を行い、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生成していることを確認した。

30

【0087】

この白色スラリーに炭酸カルシウム 76 g (0.76 mol)、フッ化カルシウム 57 g (0.73 mol)、分子量調整用にヘキサメチレンジアミン 101 g (0.873 mol) を加え、窒素で置換した後、攪拌した。以降の操作は実施例 1 同様に行った。得られたペレットの 98 % 硫酸相対粘度 (1 g / 100 ml) r は 2.9 であり、射出成形品として評価した。評価結果を表 1、2 に示す。

40

【0088】

【実施例 9】

リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 750 g (4.36 mol) と炭酸カルシウム (CaCO_3) 143.8 g (1.43 mol)、アジピン酸 127 g (0.873 mol) を 5 kg の純水に加えてスラリー状とし、50 質量 % のポリアミド 66 の原料 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) の水溶液 5 Kg と混合

50

した。これを、攪拌装置を有しかつ下部に拔出しノズルを有する70リットルのオートクレーブ中に仕込み、50の温度下、6時間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーをサンプリングして、ろ過、乾燥後、金属分析、広角X線回折測定を行い、ジカルボン酸-リン酸カルシウム複合化合物、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)((\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生成していることを確認した。

【0089】

この白色スラリーに炭酸カルシウム76g(0.76mol)、フッ化カルシウム57g(0.73mol)、分子量調整用にヘキサメチレンジアミン101g(0.873mol)を加え、窒素で置換した後、攪拌した。以降の操作は実施例1同様に行った。得られたペレットの98%硫酸相対粘度(1g/100ml) rは2.7であり、射出成形品として評価した。評価結果を表1、2に示す。

10

【0090】

【比較例1】

50質量%のポリアミド66の原料(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)の水溶液を30Kg作製、十分攪拌した。該ポリアミド66原料の水溶液を、攪拌装置を有し、かつ下部に拔出しノズルを有する70リットルのオートクレーブ中に仕込み、50の温度下、十分攪拌した。窒素で置換した後、攪拌しながら温度を50から約270まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.77Mpaになるが、圧力が1.77Mpa以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を約1時間続けた。その後、約1時間をかけ、圧力を大気圧まで降圧し、更に約270、大気圧で約1時間保持した後、攪拌を停止し、下部ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットを得た。このペレットの98%硫酸相対粘度(1g/100ml) rは3.0であった。こうして得られたペレットを射出成形として評価した。評価結果を表3、4に示す。

20

【0091】

【比較例2】

50質量%のポリアミド66の原料(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)の水溶液を30Kg作製した。さらに、アパタイト粒子の原料としてとして、純水2000gにリン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)750g(4.36mol)g、炭酸カルシウム(CaCO_3)290g(0.29mol)を加えたスラリーを作製した。該ポリアミド66原料の水溶液と該アパタイト原料のスラリーを、攪拌装置を有し、かつ下部に拔出しノズルを有する70リットルのオートクレーブ中に仕込み、50の温度下、十分攪拌した。以降の操作は実施例1同様に行った。得られたペレットの98%硫酸相対粘度(1g/100ml) rは3.0であり、射出成形品として評価した。評価結果を表3、4に示す。図1の(b)に、得られた成形品の広角X線回折パターンを示す。

30

【0092】

【比較例3】

酢酸カルシウム一水和物3000g(17.0モル)とリン酸トリエチル1860g(10.2モル)とを、蒸留水10Lに、40の温度条件下で配合し原料液とした。この原料液は、原料が溶媒に溶解した均一溶解溶液であった。その後、攪拌装置を有するオートクレーブ中に原料液を入れ、250rpmで攪拌しながら、窒素で十分置換した後、220に昇温した。この時の圧力は2.5Mpaであった。この状態を4時間保持し水熱合成を行った。その後、加熱をやめ室温まで冷却し、攪拌装置を停止し、白色懸濁液を抜き出した。得られた白色懸濁液を、濾過・水による洗浄を十分な回数、繰り返し行った後、80にて乾燥し白色粉末を得た。この粉末を広角X線回折測定、元素分析、TEM測定をおこなったところ、平均径が30nm、平均アスペクト比が15の針状のアパタイトであることが確認された。

40

【0093】

上記針状のアパタイト粉末0.65Kgと、50質量%のポリアミド66の原料(ヘキサ

50

メチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)の水溶液30Kgを、攪拌装置を有し、かつ下部に抜き出しノズルを有する70リットルのオートクレーブ中に仕込み、50の温度下、十分攪拌した。以降の操作は実施例1同様に行った。得られたペレットの98%硫酸相対粘度(1g/100ml) η は3.0であり、射出成形品として評価した。評価結果を表3、4に示す。

【0094】

【表1】

| 単位 | 参考実施例 | 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 |
|-------------------------|-------|---|---|--|---|--|--|--|---|---|
| 1. 原料液の組成 1) アバタイト原料 | | a) ジカルボ ン酸-リン酸 カルシウム 複合体 b) CaCO_3 | a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 | a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 c) CaF_2 | a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 | a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 c) CaF_2 | a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 c) CaF_2 | a) $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 | a) $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 c) CaF_2 | a) $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 c) CaF_2 |
| 2) 添加量 | 質量部 | a) 5.99 b) 0.20 | a) 5.00 b) 1.94 | a) 5.00 b) 1.46 c) 0.38 | a) 5.00 b) 1.46 | a) 5.00 b) 1.42 c) 0.034 | a) 5.00 b) 1.34 c) 0.38 | a) 5.00 b) 2.90 | a) 10.0 b) 2.92 c) 0.76 | a) 30.0 b) 8.76 c) 2.28 |
| 原料の (Ca+X)/P | モル比 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 2.00 | 1.67 | 1.67 |
| 原料の (Ca+X)/F | モル比 | - | - | 5 | - | 100 | 5 | - | 5 | 5 |
| 2. 樹脂原料 1) 種類 | | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 |
| 2) 添加量 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

【 0 0 9 5 】

【 表 2 】

10

20

30

40

| | 単位 | 参考実施例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 |
|---|---------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 3. 樹脂組成物の特性 | | | | | | | | | | |
| アバタイト含有量 (組成物100質量部に対して) | 質量 部 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.2 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 11.1 | 33.3 |
| アバタイト粒子の特性 | | | | | | | | | | |
| 針状粒子の存在割合 | % | 30 | 35 | 50 | 15 | 30 | 40 | 10 | 48 | 50 |
| 平均径 | nm | 25 | 25 | 18 | 25 | 25 | 20 | 25 | 18 | 18 |
| 平均粒子長 | nm | 150 | 150 | 230 | 150 | 300 | 280 | 550 | 230 | 230 |
| 平均アスペクト比 | | 6 | 6 | 13 | 6 | 12 | 14 | 22 | 13 | 13 |
| 板状粒子の存在割合 | % | 70 | 65 | 50 | 85 | 70 | 60 | 90 | 52 | 50 |
| 平均厚み | nm | 30 | 25 | 20 | 45 | 40 | 18 | 45 | 20 | 20 |
| 平均粒子長 | nm | 580 | 600 | 420 | 1150 | 980 | 360 | 770 | 420 | 420 |
| 平均アスペクト比 | | 19 | 24 | 21 | 26 | 25 | 20 | 17 | 21 | 21 |
| 粒子の凝集状態 | | △ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 1) 曲げ弾性率 | GPa | 3.32 | 3.38 | 3.40 | 3.45 | 3.40 | 3.38 | 3.40 | 4.15 | 5.30 |
| 2) 曲げ強度 | Mpa | 132 | 135 | 135 | 138 | 132 | 138 | 138 | 157 | 175 |
| 3) 引張強度 | Mpa | 85 | 90 | 92 | 88 | 89 | 90 | 90 | 100 | 120 |
| 4) 引張伸度 | % | 17 | 23 | 24 | 15 | 17 | 20 | 23 | 12 | 6 |
| 5) ノッチ付きIzod (J/m) | | 45 | 55 | 55 | 45 | 45 | 55 | 55 | 60 | 90 |
| 6) 荷重たわみ温度 (1.82Mpa) (°C) | | 85 | 90 | 90 | 92 | 90 | 89 | 90 | 132 | 230 |
| 8) 線膨張係数：射出流動方向 (×10 ⁻⁵) | | 6.9 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.4 | 6.7 | 6.2 | 5.3 | 4.2 |
| 9) リワーク性 ：引張強度保持率 | % | 90 | 97 | 97 | 85 | 96 | 96 | 95 | 97 | 95 |
| 10) ウエルド強度保持率 | % | 88 | 97 | 97 | 87 | 96 | 97 | 95 | 97 | 95 |
| 11) 吸水率 | % | 2.15 | 2.15 | 2.12 | 2.10 | 2.15 | 2.15 | 2.15 | 1.95 | 1.85 |

【 0 0 9 6 】

【 表 3 】

10

20

30

40

| | 単位 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|---------|-----|----------|---|--|
| 1. 添加剤 | | | | |
| 1) 種類 | | - | a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ |
| 2) 添加量 | 質量部 | - | a) 5.00 b) 1.94 | 4.3 |
| 2. 樹脂原料 | | | | |
| 1) 種類 | | PA66 | PA66 | PA66 |
| 2) 添加量 | | 100 | 100 | 100 |

10

【 0 0 9 7 】

【 表 4 】

| | 単位 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|----------------------------|----------------------|----------|----------|----------|
| 3. 樹脂組成物の特性 | | | | |
| アパタイト含有量 (樹脂100質量部に対して) | 質量部 | 0 | 5.2 | 5.1 |
| アパタイト粒子の特性 | | | | |
| 針状粒子の存在割合 | % | - | 60 | 100 |
| 平均径 | nm | - | 40 | 30 |
| 平均長さ | | - | 120 | 450 |
| 平均アスペクト比 | | - | 3 | 15 |
| 板状粒子の存在割合 | % | - | 40 | 0 |
| 平均厚み | nm | - | 70 | - |
| 平均長さ | | - | 210 | - |
| 平均アスペクト比 | | - | 3 | - |
| 粒子の凝集状態 | | - | ○ | × |
| 1) 曲げ弾性率 | Gpa | 2.95 | 3.30 | 3.45 |
| 2) 曲げ強度 | Mpa | 117 | 127 | 132 |
| 3) 引張強度 | Mpa | 80 | 87 | 78 |
| 4) 引張伸度 | % | 25 | 14 | 4 |
| 5) ノッチ付きIzod | (J/m) | 45 | 50 | 55 |
| 6) 荷重たわみ温度 (1.82Mpa) | (°C) | 77 | 80 | 95 |
| 8) 線膨張係数：射出流動方向 | ($\times 10^{-5}$) | 8.5 | 7.5 | 5.5 |
| 9) リワーク性 ：引張強度保持率 | % | 98 | 98 | 97 |
| 10) ウエルド強度保持率 | % | 98 | 98 | 80 |
| 11) 吸水率 | % | 2.50 | 2.30 | 2.15 |

20

30

40

【 0 0 9 8 】

【 発明の効果 】

様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な強度、剛性、耐熱性が

50

高く、韌性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、およびリワーク性、バリアー性に優れるため、包装・容器などの汎用的消費分野や、自動車分野、電気・電子分野、機械・工業分野、事務機器分野、航空・宇宙分野などの各種部品などへの応用が期待される。

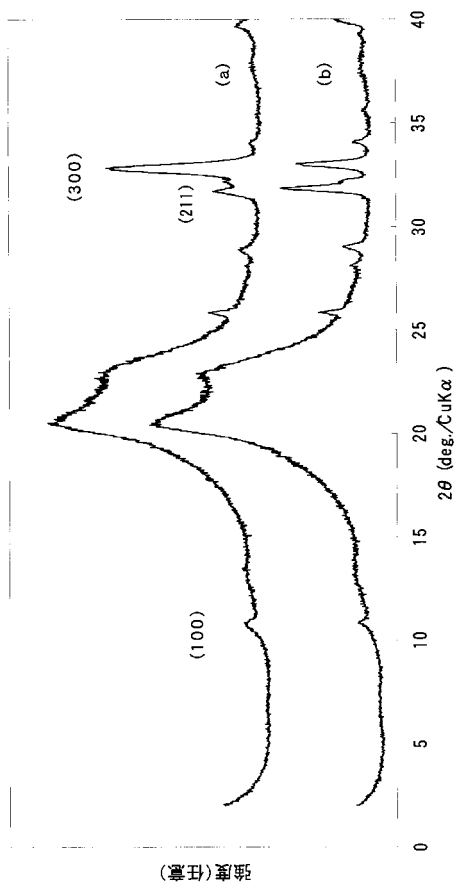
【図面の簡単な説明】

【図 1】 ポリアミド樹脂組成物の成形品における広角 X 線回折線を示す。

【符号の説明】

- (a) 実施例 2 で得られたポリアミド樹脂組成物の成形品における広角 X 線回折線
- (b) 比較例 2 で得られたポリアミド樹脂組成物の成形品における広角 X 線回折線

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 7 5 7 1 5 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 3 3 0 0 4 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L 77/00 - 77/12