(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年5月8日(08.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/095085 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 69/26 (2006.01) *C08L 77/06* (2006.01)
C08G 69/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/038972

(22) 国際出願日： 2024年10月31日(31.10.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-187353 2023年11月1日(01.11.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社クラレ (**KURARAY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 (JP).

(72) 発明者: 三枝 真央 (**SAIKUSA Mao**); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地 株式会社クラレ内 (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所 (**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2025/095085 A1

(54) **Title:** SEMI-AROMATIC POLYAMIDE RESIN, POLYAMIDE RESIN COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING SEMI-AROMATIC POLYAMIDE RESIN

(54) 発明の名称： 半芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂組成物、及び半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法

(57) **Abstract:** This semi-aromatic polyamide resin contains a diamine unit and a dicarboxylic acid unit. The diamine unit contains 60-100 mol% of an aliphatic diamine unit having 7-13 carbon atoms with respect to 100 mol% of the diamine unit, the dicarboxylic acid unit contains 60-100 mol% of an aromatic dicarboxylic acid unit with respect to 100 mol% of the carboxylic acid unit, and the semi-aromatic polyamide resin has an inherent viscosity η_{inh} measured at 30 ° C in concentrated sulfuric acid of 1.6-3.0 dl/g, a terminal amino group content [NH_2] of 10-70 μ-equivalent/g, a terminal carboxyl group content [COOH] of 10-90 μ-equivalent/g, and a ratio [NH_2]/[COOH] of the terminal amino group content [NH_2] to the terminal carboxyl group content [COOH] of 0.1 or more and less than 1.0.

(57) 要約：ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂であって、前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル％含み、前記ジカルボン酸単位は、前記カルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸単位を６０～１００モル％含み、濃硫酸中３０℃で測定したインヘレント粘度η_{inh}が１．６～３．０ｄｌ／ｇであり、末端アミノ基量［NH_2］が１０～７０μ当量／ｇであり、末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が１０～９０μ当量／ｇであり、前記末端アミノ基量［NH_2］と前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］の比である［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．１以上１．０未満である、半芳香族ポリアミド樹脂。

明　細　書

発明の名称 ：

半芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂組成物、及び半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂組成物、及び半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法に関する。より詳しくは、耐疲労性及び溶融加工時の滞留安定性に優れる半芳香族ポリアミド樹脂及び該半芳香族ポリアミド樹脂を含有するポリアミド樹脂組成物に関する。また、該半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車や産業機械などに使用される部品において、ポリアミド樹脂などの樹脂材料が多く使用されている。ギアなどの摺動部材においても樹脂製品が数多く実用化されている。近年、摺動部材、特にギアの小型化や高出力化を目指した製品開発がトレンドとなっている。これらを達成するためには、摺動部材、具体的にはギアにかかるトルクや回転数を増加させる必要がある。したがって、摺動部材、具体的にはギアは従来よりも高負荷環境での使用が求められていることから、高負荷に耐えうる高い耐疲労性を有する樹脂材料の要求が高まっている。さらにこのような樹脂材料には、吸水による寸法変化に基づく噛み合い不良に起因するトラブルを防ぐために、より吸水性が低いことも求められている。

[0003] ポリノナンメチレンテレフタルアミド（以下、ＰＡ９Ｔともいう）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（以下、ＰＡ１０Ｔともいう）などに代表される長鎖脂肪族ジアミン由来の半芳香族ポリアミド樹脂は、耐熱性、剛性、摺動性などの特性に優れていることに加えて、低吸水性に起因する高い寸法安定性を有している。そのため、摺動部材、具体的にはギアに数多く使用されている。一方で、半芳香族ポリアミド樹脂の耐疲労性は脂肪族ポリアミド

樹脂のそれと比較すると劣っていることから、半芳香族ポリアミド樹脂における耐疲労性の向上が望まれている。

[0004] また、摺動部材、具体的にはギアに使用される樹脂材料には、混練や成形などの溶融加工時における安定性、つまり、滞留安定性が求められる。滞留安定性が低い樹脂材料は、溶融加工時に生じる発熱により分子鎖が切断されることで樹脂粘度の低下を引き起こす。これにより、耐疲労性などの力学物性が低下するだけでなく、ヤケやボイド、ブツの発生による外観不良が生じる。

[0005] 一般的に、半芳香族ポリアミド樹脂の耐疲労性を向上する方法として、樹脂の分子量を高める手法が知られている。分子量を高めた半芳香族ポリアミド樹脂として、例えば、特許文献１では、アミノ基末端濃度とカルボキシル基末端濃度との差が所定範囲であり、特定の粘度数を有するポリアミド樹脂が開示されている。特許文献２では、アミノ基末端濃度とカルボキシル基末端濃度及びカルボン酸でアミノ基末端を封鎖した末端濃度の関係を所定範囲に制御した半芳香族ポリアミド樹脂が開示されている。特許文献３では、テレフタル酸と１，１０－デカンジアミンを主成分とする半芳香族ポリアミドにおいて、アミノ基末端基末端濃度とカルボン酸末端基濃度との比が所定範囲であることにより、相溶性が改善された半芳香族ポリアミド樹脂が開示されている。

[0006] また、滞留安定性を高めた半芳香族ポリアミド樹脂も検討されている。特許文献４では、半芳香族ポリアミド樹脂の末端アミノ基量を特定範囲に設定し、さらに末端アミノ基量を末端カルボキシル基量で除して得られる数値を所定数値以上とすることにより、優れた滞留安定性を有するポリアミド樹脂が得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１５－１９９８７３号公報

特許文献2：国際公開第２０２１／０６５２０５号

特許文献3：特開２０１６－９４５０８号公報

特許文献4：国際公開第２００６／０９８４３４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、特許文献１～３のいずれにおいても、高分子量の半芳香族ポリアミド樹脂の耐疲労性や滞留安定性については明らかになっていない。特許文献４においては、滞留安定性に優れる半芳香族ポリアミド樹脂が記載されているものの、実施例では極限粘度［η］が１．２ｄｌ／ｇ前後の半芳香族ポリアミド樹脂の開示に限られており、それ以上の極限粘度の高い半芳香族ポリアミド樹脂、つまり高分子量であり、かつ滞留安定性に優れる半芳香族ポリアミド樹脂の記載はない。

[0009] 今般、半芳香族ポリアミド樹脂の分子量を高める検討において、高分子量の半芳香族ポリアミド樹脂は溶融加工時の滞留安定性が低下し、耐疲労性が得られないという課題を見出した。特に、半芳香族ポリアミド樹脂は、融点が高いため、溶融加工時の温度が高く、半芳香族ポリアミド樹脂が分解しやすい。

[0010] そこで本発明は、耐疲労性及び溶融加工時の滞留安定性に優れ、かつ分子量が高い半芳香族ポリアミド樹脂を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者は下記本発明を想到し、当該課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[0012] ［１］ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂であって、

前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル％含み、

前記ジカルボン酸単位は、前記カルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸単位を６０～１００モル％含み、

濃硫酸中３０℃で測定したインヘレント粘度η_{inh}が１．６～３．０ｄｌ／ｇ　であり、

末端アミノ基量［NH_2］が１０～７０μ当量／ｇであり、

末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が１０～９０μ当量／ｇであり、

前記末端アミノ基量［NH_2］と前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］の比である［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．１以上１．０未満である、半芳香族ポリアミド樹脂。

［２］前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位が、１，１０－デカンジアミン単位、１，９－ノナンジアミン単位及び２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位から選ばれる少なくとも１種である、［１］に記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

［３］前記インヘレント粘度η_{inh}が１．７～２．５ｄｌ／ｇである、［１］又は［２］に記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

［４］前記インヘレント粘度η_{inh}が１．８～２．５ｄｌ／ｇである、［１］～［３］のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

［５］前記末端アミノ基量［NH_2］が２０～６０μ当量／ｇである、［１］～［４］のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

［６］前記末端アミノ基量［NH_2］が３０～６０μ当量／ｇである、［１］～［５］のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

［７］前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が３０～８０μ当量／ｇである、［１］～［６］のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

［８］前記［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．２～０．９である、［１］～［７］のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

［９］［１］～［６］のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂と結晶核剤を含むポリアミド樹脂組成物。

［１０］前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、前記結晶核剤を０．０１～１０質量部含む、［９］に記載のポリアミド樹脂組成物。

［１１］［１］～［１０］のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂と酸

化防止剤を含むポリアミド樹脂組成物。

［１２］前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、前記酸化防止剤を０．０１～５質量部含む、［１１］に記載のポリアミド樹脂組成物。

［１３］ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂を含有するポリアミド樹脂組成物であって、

前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル％含み、

前記ジカルボン酸単位は、前記カルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸単位を６０～１００モル％含み、

前記半芳香族ポリアミド樹脂は、

ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定されるポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量Ｍｗが４０，０００～９０，０００であり、

末端アミノ基量［NH_2］が１０～７０μ当量／ｇであり、

末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が１０～９０μ当量／ｇであり、

前記末端アミノ基量［NH_2］と前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］の比である［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．１以上１．０未満である、ポリアミド樹脂組成物。

［１４］結晶核剤、酸化防止剤、摺動性改良剤及び滑剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、［１３］に記載のポリアミド樹脂組成物。

［１５］前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、前記結晶核剤、酸化防止剤、摺動性改良剤及び滑剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を０．０１～１０質量部含む、［１４］に記載のポリアミド樹脂組成物。

［１６］［９］～［１５］のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物からなる成形品。

［１７］摺動部材である、［１６］に記載の成形品。

［１８］ギアである、［１７］に記載の成形品。

［１９］ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法であって、

脂肪族ジアミンと、芳香族ジカルボン酸と、末端封止剤とを含む原料を重縮合反応させて一次重縮合反応物を得る第一反応工程と、

前記一次重縮合反応物を固相重合し、前記半芳香族ポリアミド樹脂を得る第二反応工程と、を含み、

前記原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）との比ｘ／ｙが１．０１より大きく１．０３以下であり、

前記原料に含まれる末端封止剤の量が、原料に含まれるジアミン１００モル％に対して、０．１～１．５モル％である、半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、耐疲労性及び溶融加工時の滞留安定性に優れ、かつ分子量が高い半芳香族ポリアミド樹脂及び該半芳香族ポリアミド樹脂を含有するポリアミド樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施態様（以下、「本実施態様」と称すことがある。）の一例に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施態様は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は以下の記載に限定されない。

また本明細書において、実施態様の好ましい形態を示すが、個々の好ましい形態を２つ以上組み合わせたものもまた、好ましい形態である。数値範囲で示した事項について、いくつかの数値範囲がある場合、それらの下限値と上限値とを選択的に組み合わせて好ましい形態とすることができる。

本明細書において、「ＸＸ～ＹＹ」との数値範囲の記載がある場合、「ＸＸ以上ＹＹ以下」を意味する。

また、本明細書において、「～単位」（ここで「～」は単量体を示す）とは「～に由来する構成単位」を意味し、例えば、「ジカルボン酸単位」とは「ジカルボン酸に由来する構成単位」を意味し、「ジアミン単位」とは「ジアミンに由来する構成単位」を意味する。

[0015] ［半芳香族ポリアミド樹脂］

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂は、ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む。本実施態様において、前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、炭素数が７～１３である脂肪族ジアミンに由来するジアミン単位を６０～１００モル％含み、前記ジカルボン酸単位は、前記ジカルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位を６０～１００モル％含む。

[0016]（ジアミン単位）

前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル％含む。前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位は直鎖状ジアミン単位及び／又は分岐状ジアミン単位であってもよい。つまり、前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位は直鎖状ジアミン単位及び分岐状ジアミン単位からなる群より選ばれる少なくとも１種であってもよい。前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位は直鎖状ジアミン単位又は分岐状ジアミン単位のどちらか１種のみ含んでいてもよいし、直鎖状ジアミン単位及び分岐状ジアミン単位の両方を含んでいてもよい。

[0017] 前記直鎖状ジアミン単位としては、例えば、１，７－ヘプタンジアミン、１，８－オクタンジアミン、１，９－ノナンジアミン、１，１０－デカンジアミン、１，１１－ウンデカンジアミン、１，１２－ドデカンジアミン、及び１，１３－トリデカンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種以上に由来するジアミン単位が挙げられる。

[0018] 前記分岐状ジアミン単位としては、例えば、２－ブチル－２－エチル－１，５－ペンタンジアミン、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミン、２，４，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミン、２－メチル－１，８－オクタンジアミン、３－メチル－１，８－オクタンジアミン、１，３－ジメチル－１，８－オクタンジアミン、１，４－ジメチル－１，８－オクタンジアミン、２，４－ジメチル－１，８－オクタンジアミン、３，４－ジメチル－１，８－オクタンジアミン、４，５－ジメチル－１，８－オクタ

ンジアミン、２，２－ジメチル－１，８－オクタンジアミン、３，３－ジメチル－１，８－オクタンジアミン、４，４－ジメチル－１，８－オクタンジアミン、２－メチル－１，９－ノナンジアミン、５－メチル－１，９－ノナンジアミン、２－エチル－１，７－ヘプタンジアミン、２－エチル－１，８－オクタンジアミン、２－プロピル－１，６－ヘキサンジアミン、２－プロピル－１，７－ヘプタンジアミン、及び２，４－ジエチル－１，６－ヘキサンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種に由来するジアミン単位が挙げられる。

[0019] 低吸水性及び耐熱性などの観点から、前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位としては、１，９－ノナンジアミン、１，１０－デカンジアミン及び２－メチル－１，８－オクタンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種に由来するジアミン単位が好ましく、１，９－ノナンジアミンに由来するジアミン単位及び／又は２－メチル－１，８－オクタンジアミンに由来するジアミン単位であることがより好ましい。つまり、前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位としては、１，９－ノナンジアミン及び２－メチル－１，８－オクタンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種に由来するジアミン単位であることがより好ましい。低吸水性及び耐熱性などの観点から、前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位としては、１，９－ノナンジアミンに由来するジアミン単位及び２－メチル－１，８－オクタンジアミンに由来するジアミン単位が好ましい。前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位として、１，９－ノナンジアミンに由来するジアミン単位及び２－メチル－１，８－オクタンジアミンに由来するジアミン単位の両方を含む場合、これらのモル比は、１，９－ノナンジアミンに由来するジアミン単位／２－メチル－１，８－オクタンジアミンに由来するジアミン単位＝９５／５～４０／６０範囲にあることが好ましく、９０／１０～５０／５０の範囲にあることがより好ましい。

[0020] 前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル含む。力学物性及び耐

熱性などの観点から、炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を７０～１００モル％含むことが好ましく、８０～１００モル％含むことがより好ましく、９０～１００モル％含むことがさらに好ましい。前記ジアミン単位は、前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を１００モル％含んでもよい。

[0021] 前記ジアミン単位は、本発明の効果を損なわない範囲で、脂肪族ジアミン単位以外の他のジアミンに由来するジアミン単位を含むことができる。当該他のジアミンに由来するジアミン単位としては、例えば、脂環式ジアミン、及び芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種に由来するジアミン単位などが挙げられる。

前記脂環式ジアミンに由来するジアミン単位としては、シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、及びトリシクロデカンジメチルジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種に由来するジアミン単位が挙げられる。

前記芳香族ジアミンに由来する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、ｐ－キシリレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも１種に由来するジアミン単位が挙げられる。

前記ジアミン単位は、これらの他のジアミンに由来するジアミン単位を１種のみ含んでいても良いし、２種以上含んでいてもよい。

前記ジアミン単位における前記他のジアミンに由来するジアミン単位の含有量は、ジアミン単位１００モル％に対して４０モル％未満であり、３０モル％以下であることが好ましく、２０モル％以下であることがより好ましく、１０モル％以下であることがさらに好ましい。

前記ジアミン単位における前記他のジアミンに由来するジアミン単位の含有量は、ジアミン単位１００モル％に対して０モル％以上４０モル％未満であることが好ましく、０モル％以上３０モル％以下であることがより好まし

く、０モル％以上２０モル％以下であることがさらに好ましく、０モル％以上１０モル％以下であることがさらにより好ましい。前記ジアミン単位における前記他のジアミンに由来するジアミン単位の含有量は、０モル％であってもよい。

[0022]（ジカルボン酸単位）

前記ジカルボン酸単位は、ジカルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸単位を６０～１００モル％含む。

[0023] 前記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、ジフェン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、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、１，２－ナフタレンジカルボン酸、１，３－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、１，６－ナフタレンジカルボン酸、１，７－ナフタレンジカルボン酸、１，８－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、２，３－フランジカルボン酸、２，４－フランジカルボン酸、及び２，５－フランジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも１種に由来するジカルボン酸単位が挙げられる。

これらの芳香族ジカルボン酸単位に由来する構成単位は１種のみ含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。

[0024] 力学物性、耐熱性、及びジアミンとの反応性などの観点から、前記芳香族ジカルボン酸単位としては、テレフタル酸に由来する芳香族ジカルボン酸単位が好ましい。

[0025] 前記ジカルボン酸単位に含まれる前記芳香族ジカルボン酸単位の割合は、前記ジカルボン酸単位１００モル％に対し、前記芳香族ジカルボン酸単位を６０モル％以上含む。力学物及び耐熱性などの観点から、前記芳香族ジカルボン酸単位の割合は７０モル％以上であることが好ましく、８０モル％以上であることがより好ましく、９０モル％以上であることがさらに好ましい。

前記ジカルボン酸単位に含まれる前記芳香族ジカルボン酸単位の割合は１００モル％であってもよい。

前記ジカルボン酸単位は、ジカルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸単位を７０～１００モル％含むことが好ましく、８０～１００モル％含むことがより好ましく、９０～１００モル％含むことがさらに好ましい。

[0026] 前記ジカルボン酸単位は、本発明の効果を損なわない範囲で、芳香族ジカルボン酸以外の他のジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位を含むことができる。当該他のジカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。

前記脂肪族ジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ジメチルマロン酸、２，２－ジエチルコハク酸、２，２－ジメチルグルタル酸、２－メチルアジピン酸、及びトリメチルアジピン酸からなる群から選ばれる少なくとも１種に由来するジカルボン酸単位が挙げられる。

前記脂環式ジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位としては、例えば、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、シクロヘプタンジカルボン酸、シクロオクタンジカルボン酸、及びシクロデカンジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも１種に由来するジカルボン酸単位が挙げられる。

[0027] 前記ジカルボン酸単位は、これらの他のジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。

前記ジカルボン酸単位に含まれる前記他のジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位の含有量は、前記ジカルボン酸単位１００モル％に対して４０モル％未満であり、３０モル％以下であることが好ましく、２０モル％以下であることがより好ましく、１０モル％以下であることがさらに好ましい。

前記ジカルボン酸単位における前記他のジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位の含有量は、前記ジカルボン酸単位１００モル％に対して０モル％以上４０モル％未満であることが好ましく、０モル％以上３０モル％以下であることがより好ましく、０モル％以上２０モル％以下であることがさらに好ましく、０モル％以上１０モル％以下であることがさらにより好ましい。前記ジカルボン酸単位における前記他のジカルボン酸に由来するジアミン単位の含有量は、０モル％であってもよい。

[0028] 本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂１００モル％における前記ジアミン単位及び前記ジカルボン酸単位の割合（ポリアミド樹脂を構成する全構成単位のモル数に対するジカルボン酸単位及びジアミン単位の合計モル数の占める割合）は、７０モル％以上であることが好ましく、８０モル％以上であることがより好ましく、９０モル％以上であることがさらに好ましく、９５モル％以上であってもよく、さらには１００モル％であってもよい。ジアミン単位及びジカルボン酸単位の合計割合が前記範囲にあることにより、力学物性及び耐熱性により優れた半芳香族ポリアミド樹脂とすることができる。

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂１００モル％における前記ジアミン単位及び前記ジカルボン酸単位の割合（ポリアミド樹脂を構成する全構成単位のモル数に対するジカルボン酸単位及びジアミン単位の合計モル数の占める割合）は、７０モル％以上１００モル％以下であることが好ましく、８０モル％以上１００モル％以下であることがより好ましく、９０モル％以上１００モル％以下であることがさらに好ましく、９５モル％以上１００モル％以下であってもよく、さらには１００モル％であってもよい。

[0029] （アミノカルボン酸単位）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂は、前記ジアミン単位及び前記ジカルボン酸単位の他に、アミノカルボン酸単位をさらに含んでもよい。

アミノカルボン酸単位としては、例えば、カプロラクタム、ラウリルラクタムなどのラクタム；１１－アミノウンデカン酸、１２－アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも１種から誘導さ

れるアミノカルボン酸単位が挙げられる。前記半芳香族ポリアミド樹脂における前記アミノカルボン酸単位の含有量は、前記半芳香族ポリアミド樹脂における前記ジアミン単位と前記ジカルボン酸単位の合計１００モル％に対して、３０モル％以下であることが好ましく、２０モル％以下であることがより好ましい。

前記半芳香族ポリアミド樹脂における前記アミノカルボン酸単位の含有量は、前記半芳香族ポリアミド樹脂における前記ジアミン単位と前記ジカルボン酸単位の合計１００モル％に対して、０モル％以上３０モル％以下であることが好ましく、０モル％以上２０モル％以下であることがより好ましく、０モル％以上１０モル％以下であることがさらに好ましく、０モル％以上５モル％以下であることがよりさらに好ましい。

[0030]（多価カルボン酸単位）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの３価以上の多価カルボン酸に由来する構成単位を、溶融成形が可能な範囲で含むこともできる。

[0031]（末端封止率）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂は、溶融安定性及び耐加水分解性の観点から、その半芳香族ポリアミド樹脂の分子鎖の末端基が封止されていることが好ましい。末端基の封止には、末端封止剤を用いることが可能である。この末端封止剤の詳細は後述する。また、前記半芳香族ポリアミド樹脂の分子鎖の全末端基のうち封止されている割合を末端封止率いう。この末端封止率は５モル％以上であることが好ましく、１０モル％以上であることがより好ましい。また、より高分子量の半芳香族ポリアミド樹脂を得る観点から、末端封止率は、４０モル％以下であることが好ましく、３０モル％以下であることがより好ましい。前記末端封止率は、５～４０モル％であることが好ましく、１０～３０モル％であることがより好ましく、１０～２０モル％であることがさらに好ましい。

前記半芳香族ポリアミド樹脂の末端封止率は、半芳香族ポリアミド樹脂の末端カルボキシ基量、末端アミノ基量及び末端封止剤によって封止された末端基の量をそれぞれ測定し、以下の式（１）により求めることができる。なお、式（１）中、Ａは末端基総量（これは通常、半芳香族ポリアミド樹脂の分子の数の２倍に等しい）を表し、Ｂは末端カルボキシル基及び末端アミノ基の合計量を表す。

末端封止率（％）＝［（Ａ－Ｂ）／Ａ］×１００　　式（１）

本明細書において、本実施形態の半芳香族ポリアミド樹脂の前記各末端基の量は、重水素化１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロパノールに溶解した半芳香族ポリアミド樹脂を、６００ＭＨｚ、５０℃の条件で^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析し、各末端基の特性シグナルの積分値より算出した値である。より具体的には、実施例に記載した方法により求めることができる。

[0032]（半芳香族ポリアミド樹脂のインヘレント粘度）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂のインヘレント粘度η_{inh}は、１．６～３．０ｄｌ／ｇである。前記インヘレント粘度η_{inh}は、１．７ｄｌ／ｇ以上であることが好ましく、１．８ｄｌ／ｇ以上であることがより好ましく、１．９ｄｌ／ｇ以上であることがさらに好ましい。前記インヘレント粘度η_{inh}が前記範囲にあることで、耐疲労性により優れる半芳香族ポリアミド樹脂とすることができる。また、前記インヘレント粘度η_{inh}は２．７ｄｌ／ｇ以下であることが好ましく、２．５ｄｌ／ｇ以下であることがより好ましく、２．３ｄｌ／ｇ以下であることがさらに好ましい。インヘレント粘度η_{inh}が前記範囲にあることで、成形性及び滞留安定性に優れる半芳香族ポリアミド樹脂とすることができる。前記インヘレント粘度η_{inh}は、１．７～２．７ｄｌ／ｇであることが好ましく、１．７～２．５ｄｌ／ｇであることがより好ましく、１．８～２．５ｄｌ／ｇであることがさらに好ましく、１．９～２．５ｄｌ／ｇであることがよりさらに好ましく、１．９～２．３ｄｌ／ｇであることが最も好ましい。

前記インヘレント粘度η_{inh}は、濃度０．２ｇ／ｄｌ、温度３０℃の濃硫酸

を溶媒とした溶液の流下時間を測定することで求めることができる。より具体的には、実施例に記載した方法により求めることができる。

[0033]（末端アミノ基量）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂の末端アミノ基量［NH_2］は、１０～７０μ当量／ｇである。前記末端アミノ基量［NH_2］は、１５μ当量／ｇ以上であることが好ましく、２０μ当量／ｇ以上であることがより好ましく、３０μ当量／ｇ以上であることがさらに好ましく、４０μ当量／ｇ以上であることがよりさらに好ましい。前記末端アミノ基量［NH_2］が前記範囲にあることで、半芳香族ポリアミド樹脂の分子量を示すインヘレント粘度η_{inh}が所望の範囲となるため、耐疲労性により優れる。また、前記末端アミノ基量［NH_2］は、６０μ当量／ｇ以下であることが好ましく、５０μ当量／ｇ以下であることがより好ましく、４５μ当量／ｇ以下であることがさらに好ましい。末端アミノ基量［NH_2］が前記範囲にあることで、溶融加工時の末端アミノ基間の架橋が抑制され、滞留安定性に優れるポリアミド樹脂とすることができる。前記末端アミノ基量［NH_2］は、１０～６０μ当量／ｇであることが好ましく、１０～５０μ当量／ｇであることがより好ましく、１５～５０μ当量／ｇであることがさらに好ましく、１５～４５μ当量／ｇであることがよりさらに好ましい。

[0034]（末端カルボキシル基量）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］は、１０～９０μ当量／ｇである。前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］は、２０μ当量／ｇ以上であることが好ましく、３０μ当量／ｇ以上であることがより好ましく、４０μ当量／ｇ以上であることがさらに好ましく、５５μ当量／ｇ以上であることがよりさらに好ましい。前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が前記範囲にあることで、半芳香族ポリアミド樹脂の分子量を示すインヘレント粘度η_{inh}が所望の範囲となるため、耐疲労性により優れる。また、前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］は、８５μ当量／ｇ以下であることが好ましく、８０μ当量／ｇ以下であることがより好ましい

。末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が前記範囲にあることで、溶融加工時の加水分解が抑制され、滞留安定性に優れる半芳香族ポリアミド樹脂とすることができる。前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］は、２０～８５μ当量／ｇであることが好ましく、３０～８０μ当量／ｇであることがより好ましく、４０～８０μ当量／ｇであることがさらに好ましく、５５～８０μ当量／ｇであることがさらに好ましい。

[0035] 本実施態様において、前記末端アミノ基量［NH_2］とは、半芳香族ポリアミド樹脂１ｇ中に含有する末端アミノ基の量（単位：μ当量／ｇ）を指す。また、前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］とは、半芳香族ポリアミド樹脂１ｇ中に含有する末端カルボキシル基の量（単位：μ当量／ｇ）を指す。

本明細書において、本実施形態の半芳香族ポリアミド樹脂の前記末端アミノ基量［NH_2］と前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］とは、重水素化１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロパノールに溶解した半芳香族ポリアミド樹脂を、６００ＭＨｚ、５０℃の条件で^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析し、各末端基の特性シグナルの積分値より算出した値である。より具体的には、実施例に記載した方法により求めることができる。

[0036] 本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂の前記末端アミノ基量［NH_2］と末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］の比である［NH_2］／［ＣＯＯＨ］は、０．１以上１．０未満である。前記［NH_2］／［ＣＯＯＨ］は、０．２～０．９であることが好ましく、０．２～０．８であることがより好ましく、０．２～０．７であることがさらに好ましく、０．３～０．７であることがよりさらに好ましい。前記［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が前記範囲であることで、半芳香族ポリアミド樹脂の分子量を示すインヘレント粘度η_{inh}が所望の範囲となるため、耐疲労性により優れる。かつ溶融加工時の末端アミノ基間の架橋や加水分解が抑制され、滞留安定性にも優れた半芳香族ポリアミド樹脂とすることができる。

[0037] （重量平均分子量）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量は、耐疲労性の観

点から、４０，０００以上であることが好ましく、４５，０００以上であることがより好ましく、５０，０００以上であることがさらに好ましい。また、前記半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量は、成形性の観点から、９０，０００以下であることが好ましく、８０，０００以下であることがより好ましく、７０，０００以下であることがさらに好ましい。前記半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量は、４０，０００～９０，０００であることが好ましく、４５，０００～８０，０００であることがより好ましく、５０，０００～７０，０００であることがさらに好ましい。

[0038]（重量平均分子量の低下率）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂は、溶融混練前後の重量平均分子量（以下、Ｍｗともいう）の低下率が２０％以下であることが好ましい。これにより、滞留安定性を高めることが可能となる。溶融混練は、半芳香族ポリアミド樹脂単体のみ溶融混練してもよいし、他の成分と混合し組成物として溶融混練してもよい。前記重量平均分子量の低下率は、下記式（２）で算出される。この式（２）において、Mw_0は溶融混練前の重量平均分子量、Mw_1は二軸押出機を使用してシリンダー温度３２０～３２５℃で溶融混練させた後の重量平均分子量である。

重量平均分子量の低下率＝（Mw_0-Mw_1）×１００／Mw_0　式（２）

前記重量平均分子量の低下率は、溶融混練後の力学物性及び成形品外観の観点から、１８％以下であることがより好ましく、１５％以下であることがさらに好ましい。ここで、前記溶融混練は、二軸押出機として（株）プラスチック工学研究所製の二軸押出機「ＢＴＮ－３２－Ｓ２－３０－Ｌ」を使用してシリンダー温度３２０～３２５℃、滞留時間１～５分で行い、より具体的には実施例に記載した方法により実施できる。

また、本明細書において、半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用い、標準ポリメチルメタクリレート換算分子量として求めた値である。より具体的には、実施例に記載した方法により求めることができる。

[0039]（融点）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂は、融点が２５０℃以上であることが好ましく、２８０℃以上であることがより好ましく、２９０℃以上であることがさらに好ましい。融点が前記範囲にあることで、耐熱性に優れた半芳香族ポリアミド樹脂とすることができる。前記半芳香族ポリアミド樹脂の融点の上限に特に制限はないが、成形性なども考慮すると、３３０℃以下であることが好ましく、３２０℃以下であることがより好ましく、３１０℃以下であることがさらに好ましい。前記半芳香族ポリアミド樹脂の融点は、２５０～３３０℃であることが好ましく、２８０～３２０℃であることがより好ましく、２９０～３２０℃であることがさらに好ましく、２９０～３１０℃であることがよりさらに好ましい。

本明細書において、前記半芳香族ポリアミド樹脂の融点は、示差走査熱量分析（ＤＳＣ）装置を用い、１０℃／分の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークのピーク温度として求めた値である。より具体的には、実施例に記載した方法により求めることができる。

[0040]（融解熱量）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂は、融解熱量ΔＨｍが２０ｍＪ／ｍｇ以上であることが好ましく、３０ｍＪ／ｍｇ以上であることがより好ましく、４０ｍＪ／ｍｇ以上であることがさらに好ましい。前記融解熱量ΔＨｍが前記範囲にあることで、半芳香族ポリアミド樹脂の結晶性が高くなり、剛性や耐摩耗性に優れた半芳香族ポリアミド樹脂とすることができる。半芳香族ポリアミド樹脂の前記融解熱量ΔＨｍは、高ければ高い方が好ましいが、成形性などの観点から、８０ｍＪ／ｍｇ以下であることが好ましく、７０ｍＪ／ｍｇ以下であることがより好ましく、６０ｍＪ／ｍｇ以下であることがさらに好ましい。前記融解熱量ΔＨｍは、２０～８０ｍＪ／ｍｇであることが好ましく、３０～７０ｍＪ／ｍｇであることがより好ましく、３０～６０ｍＪ／ｍｇであることがさらに好ましく、４０～６０ｍＪ／ｍｇであることがよりさらに好ましく、４０～５０ｍＪ／ｍｇであることがよりさらに好ま

しい。

本明細書において、前記半芳香族ポリアミド樹脂の融解熱量ΔＨｍは、示差走査熱量分析（ＤＳＣ）装置を用い、１０℃／分の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークのピーク面積として求めた値である。より具体的には、実施例に記載した方法により求めることができる。

[0041]（半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法は、脂肪族ジアミンと、芳香族ジカルボン酸と、末端封止剤とを含む原料を重縮合反応させて一次重縮合反応物を得る第一反応工程と、前記一次重縮合反応物を固相重合し、半芳香族ポリアミド樹脂を得る第二反応工程と、を含み、前記原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）との比率（ｘ／ｙ）が１．０１０より大きく１．０３０以下であり、前記原料に含まれる末端封止剤の量が、原料に含まれるジアミン１００モル％に対して、０．１～１．５モル％であることが好ましい。

[0042]（原料）

第一反応工程では、脂肪族ジアミンと、芳香族ジカルボン酸と、末端封止剤とを含む原料を、溶融重合し、重縮合反応させる。なお、第一反応工程の前に、原料を準備する準備工程を設けてもよい。原料は、脂肪族ジアミンと、芳香族ジカルボン酸と、末端封止剤とを含むことが好ましい。また、当該原料は、必要に応じて触媒やその他の成分を含むことが好ましい。この際、前記原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）との比率（ｘ／ｙ）が１．０１より大きく１．０３以下であり、１．０１５～１．０２５であることが好ましく、１．０２～１．０３であることがより好ましい。前記比率（ｘ／ｙ）が前記範囲にあることで、脂肪族ジアミン及び芳香族ジカルボン酸の少なくとも一方の揮発による原料のモルバランスの崩れを抑制でき、インヘレント粘度η_{inh}及び各末端基量が所望の範囲となる半芳香族ポリアミド樹脂の製造が容易になる。

なお、前記アミノ基のモル数（ｘ）は、脂肪族ジアミン、アミノ基を有す

る末端封止剤及びその他の成分に由来する各アミノ基のモル数の合算値である。また、前記カルボキシル基のモル数（ｙ）は、芳香族カルボン酸、カルボキシル基を有する末端封止剤及びその他の成分に由来する各カルボキシル基のモル数の合算値である。

[0043]（末端封止剤）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂を製造する際には、原料に末端封止剤を含むことが好ましい。

原料に含まれる末端封止剤の量は、原料に含まれるジアミン単位１００モル％に対して、５．０モル％以下であることが好ましく、３．０モル％以下であることがより好ましく、１．５モル％以下であることがさらに好ましい。また、０．１モル％以上であることが好ましく、０．５モル％以上であることがより好ましく、０．７モル％以上であることがさらに好ましい。末端封止剤の含有量が前記範囲にあることにより、力学物性により優れた高分子量のポリアミド樹脂とすることができる。前記末端封止剤の量は、原料に含まれるジアミン単位１００モル％に対して、０．１～５．０モル％であることが好ましく、０．５～３．０モル％であることがより好ましく、０．７～１．５モル％であることがさらに好ましい。

[0044] 末端封止剤としては、半芳香族ポリアミド樹脂の分子鎖の末端にあるアミノ基又はカルボキシル基との反応性を有する単官能性の化合物を用いることができる。具体的には、モノカルボン酸、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、モノアミンなどが挙げられる。反応性及び末端封止の安定性などの観点から、アミノ基に対する末端封止剤としては、モノカルボン酸が好ましい。また、カルボキシル基に対する末端封止剤としては、モノアミンが好ましい。取り扱いの容易さなどの観点からは、末端封止剤としては、モノカルボン酸がより好ましい。

[0045] 末端封止剤として使用され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く、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、トリデカン酸、ミリス

チン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロペンタンカルボン酸、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、α－ナフタレンカルボン酸、β－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；これらの任意の混合物などが挙げられる。これらの中でも、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、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、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、及び安息香酸からなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0046] 末端封止剤として使用され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く、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、トルイジン、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；これらの任意の混合物などが挙げられる。これらの中でも、反応性、高沸点、封止末端の安定性及び価格などの点から、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、シクロヘキシルアミン、及びアニリンからなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0047]（触媒）

本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂を製造する際には、触媒を添加することができる。

前記触媒の使用量は、原料の総質量に対して、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０５質量％以上であることがより好ましく、また１．０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以下であることがより好ましい。触媒の使用量が前記下限以上であれば良好に重合が進行する。前記上限以下であれば触媒由来の不純物が生じにくくなり、例えば、本発明の半

芳香族ポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物を押出成形した場合に前記不純物による不具合を防ぐことができる。前記触媒の使用量は、原料の総質量に対して、０．０１～１．０質量％であることが好ましく、０．０５～０．５質量％であることがより好ましい。

[0048] 触媒として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、それらの塩又はエステルなどを用いることができ、前記の塩又はエステルとしては、例えば、リン酸、亜リン酸又は次亜リン酸と、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモンなどの金属との塩；リン酸、亜リン酸又は次亜リン酸のアンモニウム塩；リン酸、亜リン酸又は次亜リン酸のエチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステルなどが挙げられる。

[0049]（第一反応工程）

前記第一反応工程では、一次重縮合反応物を得る。具体的には、脂肪族ジアミンと、芳香族ジカルボン酸と、末端封止剤とを含む原料を、溶融重合にて重縮合反応させて、一次重縮合反応物を得る。原料は、脂肪族ジアミンと、芳香族ジカルボン酸と、末端封止剤を含んでいればよく、一度に全部混合したものであっても、後から一部を別で添加させて混合しても良い。重縮合反応させる際、加熱重合することが好ましい。重合温度は、２００～２７０℃が好ましく、２４０～２６０℃がより好ましい。前記重合温度が前記範囲にあることで、一次重縮合反応物の重合度が増加し、その後の工程の固相重合中の重縮合反応物の融着や凝集の発生や、ジカルボン酸成分とジアミン成分のモルバランスの崩れを抑制することができる。

[0050]（第二反応工程）

前記第二反応工程では、半芳香族ポリアミド樹脂を得る。具体的には、前記一次重縮合反応物を固相重合することにより、前記半芳香族ポリアミド樹脂を得る。固相重合する方法として、前記一次重縮合反応物を２００℃以上

、かつ前記半芳香族ポリアミド樹脂の融点未満の温度で固相重合を行うことが好ましい。固相重合温度は、固相重合時の反応温度であり、２１５℃以上であることがより好ましく、２３０℃以上であることが更に好ましい。固相重合方法は、加熱しながら攪拌する加熱攪拌が好ましい。加熱攪拌の方法としては、均一に加熱攪拌できる方法であれば良く、例えば、横型の加熱撹拌装置を用いることができる。

固相重合温度が２００℃よりも低いと、所望の分子量（インヘレント粘度η_{inh}）に達するのに長時間を要し、生産性が低下する。一方、固相重合温度が一次重縮合反応物の融点以上であると、固相重合中に一次重縮合反応物の融着、凝集、器壁への付着、着色、又は一次重縮合物を構成するジカルボン酸成分及びジアミン成分の揮発によるモルバランスの崩れなどを引き起こし易くなる。よって、一次重縮合反応物の固相重合を、一次重縮合物の融点よりも１００℃低い温度から４０℃低い温度の範囲内で行うことが好ましい。

また、高温下での酸素による半芳香族ポリアミド樹脂の劣化を抑制し、品質に優れる、具体的には、樹脂自体の黄変が抑制され、分子量分布が狭い、高分子量の半芳香族ポリアミド樹脂を得る、という観点から、減圧下又は不活性ガス流動下に一次重縮合反応物の固相重合を行うことが好ましい。

[0051] ［ポリアミド樹脂組成物］

本実施態様の一つとして、前記半芳香族ポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂組成物とすることができる。ポリアミド樹脂組成物は、少なくとも前記半芳香族ポリアミド樹脂を配合してなる。

前記ポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂を、５０質量％以上１００質量％未満含有することが好ましく、６０～９９．５質量％含有することがより好ましく、７０～９９質量％含有することがさらに好ましく、８０～９９質量％含有することがよりさらに好ましい。前記半芳香族ポリアミド樹脂の含有量が前記範囲にあることで、成形時の滞留安定性や耐熱老化性に優れるポリアミド樹脂組成物とすることができる。

[0052] （結晶核剤）

本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂と結晶核剤を含むことが好ましい。

前記ポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、結晶核剤を０．０１～１０質量部含有することが好ましく、０．１～５質量部含むことがより好ましく、１～５質量部含むことがさらに好ましく、１～３質量部含むことがよりさらに好ましい。結晶核剤の含有量が前記範囲にあることで、力学的強度や耐摩耗性に優れるポリアミド樹脂組成物とすることができる。

[0053] 結晶核剤としては、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化チタン、アルミナ、シリカなどの金属酸化物、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、硫酸バリウムなどの無機塩、タルク、カオリン、マイカ、酸性白土などの粘土類、蓚酸カルシウム、安息香酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、サリチル酸亜鉛などの有機酸塩、ポリアミド６Ｔ、ポリアミド４６などの高融点ポリマー、亜鉛粉末、アルミ粉末、グラファイト粉末、カーボンブラックなどの粉末単体物質、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸アルミニウム、燐酸ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ナトリウム、燐酸２，２´－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ナトリウム、ジ（ｐ－ｔ－ブチル安息香酸）ヒドロキシアルミニウムなどが挙げられる。これら結晶核剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

これらの中でも、力学的強度や耐摩耗性により優れる観点から、タルクが好ましい。

[0054] 前記結晶核剤の平均粒径は０．０１～２０μｍ以下であることが好ましく、０．５～１５μｍ以下であることがより好ましく、１～１０μｍ以下であることがさらに好ましい。前記結晶核剤の平均粒径が前記範囲にあることで、前記半芳香族ポリアミド樹脂の結晶核生成が促進され、力学的強度や耐摩耗性に優れるポリアミド樹脂組成物とすることができる。

前記結晶核剤の平均粒径は、下記方法により得ることができる。結晶核剤を含むポリアミド樹脂組成物からなる成形品をポリアミドが可溶なギ酸等の溶媒で溶解する。得られた不溶成分を光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡などで観察して、１００個以上の結晶核剤の最大フェレー径の平均値を平均粒径とすることができる。なお、フェレー径とは、結晶核剤が２本の平行な直線によって挟まれた時の２直線間の距離のことである。

[0055] 前記結晶核剤は、必要に応じてシランカップリング剤、チタンカップリング剤等で処理されていてもよい。前記シランカップリング剤としては、特に制限されないが、例えば、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤；γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン系カップリング剤；エポキシシラン系カップリング剤；ビニルシラン系カップリング剤などが挙げられる。これらのシランカップリング剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0056] （酸化防止剤）

本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂と酸化防止剤を含むことが好ましい。

前記ポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、酸化防止剤を０．０１～５質量部含むことが好ましく、０．０５～３質量部含むことがさらに好ましく、０．１～２質量部含むことがより好ましい。前記酸化防止剤の含有量が前記範囲にあることで、成形時の滞留安定性や耐熱老化性に優れるポリアミド樹脂組成物とすることができる。

[0057] 前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤などの有機系酸化防止剤、銅化合物やハロゲン化物などの無機系酸化防止剤などが挙げられる。

前記酸化防止剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい

。前記酸化防止剤の中でも、耐熱老化性に優れる観点から、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、並びに銅化合物及びハロゲン化物の併用物から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0058] 前記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、２，２－チオ－ジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、Ｎ，Ｎ’－ヘキサン－１，６－ジイルビス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニルプロピオンアミド）］、ペンタエリスリチル－テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオンアミドトリエチレングリコールビス（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート、ヘキサメチレンビス（３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、３，９－ビス｛２－［３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ］－１，１－ジメチルエチル｝－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン、トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホネート－ジエチルエステル、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、１，３，５－トリス（４－ｔｅｒｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）イソシアヌル酸などが挙げられる。

前記フェノール系酸化防止剤は、得られるポリアミド樹脂組成物の耐熱性の観点から、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド及び３，９－ビス｛２－［３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ］－１，１－ジメチルエチル｝－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカンから選ばれる少なくとも１種が好ましい

。

[0059] 前記リン系酸化防止剤としては、例えば、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガン、ペンタエリスリトール型ホスファイト化合物、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ（トリデシル）ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニル（トリデシル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルフェニル）ホスファイト、トリス（ブトキシエチル）ホスファイト、４，４’－ブチリデン－ビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－テトラトリデシル）ジホスファイト、テトラ（Ｃ１２～Ｃ１５混合アルキル）－４，４’－イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、４，４’－イソプロピリデンビス（２－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）・ジ（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ビフェニル）ホスファイト、テトラ（トリデシル）－１，１，３－トリス（２－メチル－５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）ブタンジホスファイト、テトラ（トリデシル）－４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ジホスファイト、テトラ（Ｃ１～Ｃ１５混合アルキル）－４，４’－イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、トリス（モノ、ジ混合ノニルフェニル）ホスファイト、４，４’－イソプロピリデンビス（２－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）・ジ（ノニルフェニル）ホスファイト、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナンスレン－１０－オキサイド、トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）ホスファイト、水素化－４，４’－イソプロピリデンジフェニルポリホスファイト、ビス（オクチルフェニル）・

ビス（４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル））・１，６－ヘキサノールジホスファイト、ヘキサトリデシル－１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ジホスファイト、トリス（４，４’－イソプロピリデンビス（２－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル））ホスファイト、トリス（１，３－ステアロイルオキシイソプロピル）ホスファイト、２，２－メチレンビス（４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト、２，２－メチレンビス（３－メチル－４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－２－エチルヘキシルホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンジホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンジホスファイト、６－［３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロポキシ］－２，４，８，１０－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルジベンゾ［ｄ，ｆ］［１，３，２］－ジオキサホスフェピンなどが挙げられる。

[0060] 前記硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジステアリル３，３’－チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）、２－メルカプトベンズイミダゾール、ジドデシル３，３’－チオジプロピオネート、ジトリデシル３，４’－チオジプロピオネート、２，２－ビス［［３－（ドデシルチオ）－１－オキソプロポキシ］メチル］－１，３－プロパンジイルエステルなどが挙げられる。

[0061] 前記アミン系酸化防止剤としては、例えば、４，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（大内新興化学工業株式会社製「ノクラックＣＤ」、アディバンドジャパン株式会社製「Ｎａｕｇａｒｄ４４５」など）、Ｎ，Ｎ’－ジ－２－ナフチル－ｐ－フェニレンジアミン（大内新興化学工業株式会社製「ノクラックＷｈｉｔｅ」など）、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン（大内新興化学工業株式会社製「ノクラックＤＰ」など）、Ｎ－フェニル－１－ナフチルアミン（大内新興化学工業株式会社製「ノクラックＰＡ」など）、Ｎ－フェニル－Ｎ’－イソプロピル－ｐ－フ

ェニレンジアミン（大内新興化学工業株式会社製「ノクラック８１０－ＮＡ」など）、Ｎ－フェニル－Ｎ’－（１，３－ジメチルブチル）－ｐ－フェニレンジアミン（大内新興化学工業株式会社製「ノクラック６Ｃ」など）、Ｎ－フェニル－Ｎ’－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）－ｐ－フェニレンジアミン（大内新興化学工業株式会社製「ノクラックＧ－１」など）、４－アセトキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ステアロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（フェニルアセトキシ）－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ベンゾイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－メトキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ステアリルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－シクロヘキシルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ベンジルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－フェノキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（エチルカルバモイルオキシ）－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（シクロヘキシルカルバモイルオキシ）－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（フェニルカルバモイルオキシ）－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）カーボネート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）オキサレート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）マロネート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）アジペート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）テレフタレート、１，２－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルオキシ）エタン、α，α’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルオキシ）－ｐ－キシレン、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）トリレン－２，４－ジカルバメート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ヘキサメチレン－１

，６－ジカルバメート、トリス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ベンゼン－１，３，５－トリカルボキシレート、トリス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ベンゼン－１，３，４－トリカルボキシレート、１－［２－｛３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ｝ブチル］－４－［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ］２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸と１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノールとβ，β，β’，β’－テトラメチル－３，９－［２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン］ジエタノールとの縮合物などが挙げられる。

前記アミン系酸化防止剤は、得られるポリアミド樹脂組成物の耐熱性の観点から、４，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミンが好ましい。

[0062] 前記銅化合物としては、例えば、ハロゲン化銅、酢酸銅、プロピオン酸銅、安息香酸銅、アジピン酸銅、テレフタル酸銅、イソフタル酸銅、サリチル酸銅、ニコチン酸銅、ステアリン酸銅、エチレンジアミン及びエチレンジアミン四酢酸などのキレート剤に配位した銅錯塩などが挙げられる。前記ハロゲン化銅としては、例えば、ヨウ化銅；臭化第一銅、臭化第二銅などの臭化銅；塩化第一銅などの塩化銅などが挙げられる。これらの銅化合物の中でも、耐熱老化性に優れ、押出時のスクリューやシリンダー部の金属腐食を抑制することができる観点から、ハロゲン化銅及び酢酸銅からなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましく、ヨウ化銅、臭化銅、塩化銅、及び酢酸銅からなる群より選ばれる少なくとも１種がより好ましく、ヨウ化銅、臭化銅、及び酢酸銅からなる群より選ばれる少なくとも１種がさらに好ましい。

前記ハロゲン化物としては、前記銅化合物に該当しないハロゲン化物を用いることができ、元素周期律表の１族又は２族金属元素とハロゲンとの塩が好ましい。例えば、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、ヨウ化

ナトリウム、塩化ナトリウムなどが挙げられる。これらの中でも、得られるポリアミド樹脂組成物が耐熱老化性などの高温耐熱性に優れ、金属腐食を抑制することができる観点などから、ヨウ化カリウム及び臭化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましく、ヨウ化カリウムがより好ましい。

前記銅化合物及び前記ハロゲン化物は、得られるポリアミド樹脂組成物が耐熱老化性などの高温耐熱性に優れる観点から併用することが好ましい。

[0063] 本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、半芳香族ポリアミド樹脂と、結晶核剤及び酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を含んでいてもよい。

[0064] （摺動性改良剤）

本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、摺動性改良剤を含むことが好ましい。前記ポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、摺動性改良剤を０．０１～１０質量部含むことが好ましく、０．０５～７質量部含むことがより好ましく、０．１～５質量部含むことがさらに好ましく、１～４質量部含むことがよりさらに好ましい。これにより、ポリアミド樹脂組成物からなる成形体の摺動性を高めることができる。

[0065] 前記摺動性改良剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン・ポリヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂、（高分子量）ポリエチレン、酸化ポリエチレン、酸変性（超高分子量）ポリエチレン、ポリプロピレン、酸変性ポリプロピレン、共重合ポリオレフィン、酸変性共重合ポリオレフィンなどのポリオレフィン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アミノ変性ポリジメチルシロキサン、エポキシ変性ポリジメチルシロキサン、アルコール変性ポリジメチルシロキサン、カルボキシ変性ポリジメチルシロキサン、フッ素変性ポリジメチルシロキサンなどのシリコーン、グラファイト、二硫化モリブデン等の層状無機化合物、ガラス繊維、チタン酸カリウムウィスカ、酸化亜鉛ウィ

スカ、ボロン酸ウィスカ等の無機繊維、ＬＣＰ繊維、アラミド繊維、カーボン繊維などの有機繊維、アルミナ、タルク、シリカ等の無機粒子、メタリン酸塩、ピロリン酸塩、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸バリウム、リン酸リチウム、メタリン酸カルシウム、ピロリン酸亜鉛等のリン酸塩、スピンドル油、タービン油、マシン油、ダイナモ油等の鉱物油、モンタン酸カルシウム等のモンタン酸塩などが挙げられる。これらの摺動性改良剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0066] 前記摺動性改良剤の中でも、磨耗量や摩擦係数を低下させる効果が大きいという観点から、フッ素樹脂、酸化ポリエチレン、酸変性（超高分子量）ポリエチレン、酸変性共重合ポリオレフィン、二硫化モリブデン、及びアラミド繊維が好ましい。

[0067] また、本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、半芳香族ポリアミド樹脂と、結晶核剤、酸化防止剤及び摺動性改良剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましい。この場合も、前述の好ましい含有量で含むことが可能である。

[0068] （その他の添加剤）

本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、必要に応じてその他の添加剤を含んでいても良い。その他の添加剤として、滑剤、無機充填剤、耐衝撃性改良剤、離型剤、着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸素吸収剤、硫化水素吸着剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、結晶化遅延剤、有機繊維状充填剤などが挙げられる。

前記その他の添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲において特に限定されないが、前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、０．０１～２００質量部であることが好ましく、０．０２～１００質量部であることがより好ましい。

[0069] 前記滑剤の含有量は、前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、０．０１～１０質量部であることが好ましく、０．０５～５質量部であることがより好ましく、０．１～３質量部であることがさらに好ましい。これ

により、ポリアミド樹脂組成物の流動性及びポリアミド樹脂組成物からなる成形体の外観、離型性を高めることができる。

[0070] 前記滑剤としては、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、ラウリン酸、モンタン酸等などの炭素数８以上の高級脂肪酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸アルミニウム、モンタン酸亜鉛、モンタン酸マグネシウム、ベヘン酸カルシウム、ベヘン酸ナトリウム、ベヘン酸亜鉛、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ラウリルアルコール等の高級脂肪酸エステル、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、エチレンビスオレイルアミド、Ｎ－ステアリルステアリルアミド、Ｎ－ステアリルエルカアミドなどの高級脂肪酸アミド、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、酸変性ポリエチレン、ポリプロピレン、酸変性ポリプロピレンなどのポリオレフィンなどが挙げられる。これらの滑剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0071] 前記滑剤の中でも、耐熱性、成形性に優れる観点から、ステアリン酸金属塩、モンタン酸金属塩、エチレンビスステアリルアミド、及びポリオレフィンが好ましい。

[0072] 前記無機充填剤としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ケイ酸カルシウム繊維、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、ウォラストナイトなどの繊維状充填剤；ガラスフレーク、窒化珪素、ハイドロタルサイトゼオライト、ベーマイト、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸ナトリウム、カーボンナノチューブ、グラフェン、黄銅、銅、銀、ニッケル、鉄、フッ化カルシウム、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母、アパタイトなどが挙げられる。これらの無機充填剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0073] 前記無機充填剤の中でも、成形性、力学的強度に優れる観点から、繊維状充填剤から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0074] また別の態様として、本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂を含有するポリアミド樹脂組成物であって、前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル％含み、前記ジカルボン酸単位は、前記カルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸単位を６０～１００モル％含む。そして、前記半芳香族ポリアミド樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定されるポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量Ｍｗが４０，０００～９０，０００であり、末端アミノ基量［NH_2］が１０～７０μ当量／ｇであり、末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が１０～９０μ当量／ｇであり、前記末端アミノ基量［NH_2］と前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］の比である［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．１以上１．０未満である。

[0075] 別の態様である本実施態様のポリアミド樹脂組成物に含まれる半芳香族ポリアミド樹脂の好ましい態様は、上述した［半芳香族ポリアミド樹脂］に記載の好ましい態様と同様である。

ただし、別の態様である本実施態様のポリアミド樹脂組成物に含まれる半芳香族ポリアミド樹脂における、末端アミノ基量［NH_2］及び末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］は、滴定法により算出した値である。より具体的には、末端アミノ基量［NH_2］は、チモールブルーを指示薬とし、０．０１又は０．１規定のＨＣｌ水溶液を使用した滴定により算出した値であり、末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］は、電位差滴定装置を使用し、０．０１又は０．１規定の水酸化カリウム／エタノール溶液を使用した滴定により算出した値である。よりさらに具体的には、実施例に記載した方法により求めることができる。

[0076] 別の態様である本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、結晶核剤、酸化防止剤、摺動性改良剤及び滑剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む

ことが好ましい。また、別の態様である本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、前記結晶核剤、酸化防止剤、摺動性改良剤及び滑剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を０．０１～１０質量部含むことが好ましく、０．１～１０質量部含むことがより好ましく、０．１～８質量部含むことがさらに好ましい。また、別の態様である本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、前記結晶核剤、酸化防止剤、摺動性改良剤及び滑剤を合計で０．０１～１０質量部含むことが好ましく、０．１～１０質量部含むことがより好ましく、０．１～８質量部含むことがさらに好ましく、０．２～８質量部含むことがよりさらに好ましい。これにより、ポリアミド樹脂組成物からなる成形体の摺動性を高めることができる。

別の態様である本実施態様のポリアミド樹脂組成物に含まれる結晶核剤、酸化防止剤、摺動性改良剤及び滑剤や、その他の添加剤の好ましい態様は、上述の本実施態様のポリアミド樹脂組成物と同様である。

[0077]（耐疲労性）

本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂を含むことにより耐疲労性に優れる。ポリアミド樹脂組成物の耐疲労性は、平面曲げ疲れ試験で得られる疲れ破壊までの繰り返し数により評価できる。本実施態様のポリアミド樹脂組成物の疲れ破壊までの繰り返し数は、下記方法により測定できる。具体的には、当該組成物を射出成形することにより、ＪＩＳ　Ｋ７１１９（１９７２年）に記載のＩ号形試験片Ｉ－２０を作製する。この試験片を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７１１９（１９７２年）に準じて、平面曲げ疲れ試験を行う。平面曲げ疲れ試験条件は、チャック間距離３０ｍｍ、雰囲気温度２３℃、荷重４０ＭＰａ、荷重繰返し速度毎分１８００回、応力モードを両振り平面曲げとする。これにより、疲れ破壊までの繰り返し数が得られる。本実施態様のポリアミド樹脂組成物の疲れ破壊までの繰り返し数は、５．０×10^5サイクル以上であることが好ましく、１．０×10^6サイクル以上であることがより好ましい。当該繰り返し数は、より具体的には実施

例に記載した方法により求めることができる。

[0078]（吸水性）

本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂を含むことにより吸水性が低い。吸水性は、前記ポリアミド樹脂組成物の吸水率により評価できる。吸水率は、前記ポリアミド樹脂組成物を射出成形することによりＪＩＳ　Ｋ７１１９（１９７２年）に記載のＩ号形試験片Ｉ－２０（３ｍｍ厚）を作製し、これを水中に２３℃、１６８時間浸漬した前後の吸水量から算出できる。吸水率は、１．０％以下であることが好ましく、０．７％以下であることがより好ましく、０．５％以下であることがさらに好ましい。当該吸水率は、ポリアミド樹脂組成物を日精樹脂工業（株）製の８０トン射出成形機を使用して、シリンダー温度３２０℃、及び金型温度１４０℃の条件下で射出成形することにより得られた試験片を用いた方法であり、より具体的には実施例に記載した方法により求めることができる。

[0079]（摺動性）

本実施態様のポリアミド樹脂組成物は、前記半芳香族ポリアミド樹脂を含み、さらに前記結晶核剤及び前記摺動性改良剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことにより摺動性に優れるものとなる。ポリアミド樹脂組成物の摺動性は、滑り摩耗試験で得られる摩耗量（ｍｇ）や動摩擦係数により評価できる。本実施態様のポリアミド樹脂組成物の摩耗量及び動摩擦係数は、下記方法により測定できる。当該組成物を射出成形することにより厚さが３ｍｍの角板試験片を作製する。この試験片を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７２１８（１９８６年）　Ａ法に準じて、滑り摩耗試験を行う。滑り摩耗試験の条件は、２３℃、面圧１０ｋｇ／ｃｍ^2、すべり速度５０ｃｍ／ｓｅｃ、相手材Ｓ４５Ｃとする。これにより、摩耗量及び動摩擦係数が得られる。本実施態様のポリアミド樹脂組成物の摩耗量は、低ければ低いほど好ましく、２５０ｍｇ以下であることが好ましく、２００ｍｇ以下であることがより好ましく、１５０ｍｇ以下であることがさらに好ましい。また、本実施態様のポリアミド樹脂組成物の動摩擦係数は、０．５以下であることが好ましく、０．４

５以下であることがより好ましい。当該試験片は、ポリアミド樹脂組成物を日精樹脂工業（株）製の８０トン射出成形機を使用して、シリンダー温度３２０℃、及び金型温度１４０℃の条件下で射出成形することにより得られた試験片を用いる。当該摩耗量及び動摩擦係数は、より具体的には実施例に記載した方法により求めることができる。

[0080] （ポリアミド樹脂組成物の製造方法）

前記ポリアミド樹脂組成物の製造方法としては、特に制限はなく、前記半芳香族ポリアミド樹脂と、必要に応じて結晶核剤及び／又は酸化防止剤と、必要に応じてその他の添加剤などを均一に混合することのできる方法を好ましく採用することができる。つまり、前記ポリアミド樹脂組成物の製造方法は、前記半芳香族ポリアミド樹脂と、結晶核剤及び酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも１種と、必要に応じてその他の添加剤を、均一に混合することのできる方法により製造する方法が好ましい。混合は、通常、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどを使用して溶融混練する方法が好ましく採用される。溶融混練条件は特に限定されないが、例えば、前記ポリアミド樹脂の融点よりも１０～６０℃程度高い温度範囲で、約１～３０分間溶融混練し、ペレット化したポリアミド樹脂組成物を得る方法が挙げられる。

[0081] ［成形品］

（成形方法）

本実施態様の成形品は、前記半芳香族ポリアミド樹脂からなる成形品とすることができる。また、当該成形品は、ポリアミド樹脂組成物からなる成形品とすることもできる。前記成形品は、半芳香族ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を用いて、公知の成形方法により作製される。具体的には、射出成形法、ブロー成形法、押出成形法、圧縮成形法、延伸成形法、真空成形法、発泡成形法、回転成形法、含浸法、レーザー焼結法、熱溶解積層法などの各種成形方法で成形することにより得ることができる。さらに、本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物と他のポリマーや

他のポリマーと金属を含む組成物などとを複合成形して成形品を得ることもできる。例えば、金属板と本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂組成物を押出成形することにより、金属板の表面に本実施態様の半芳香族ポリアミド樹脂組成物からなる層を含む成形品を得ることができる。

[0082] （用途）

本実施態様の成形品は、耐疲労性、摺動性に優れることから、自動車、電動自転車（特にｅ－ｂｉｋｅ）、産業用機械、家庭用機器などの摺動部材などに使用することができる。摺動部材としては、例えば、各種ギア、ベアリング、ブッシュ、チェーンテンショナー、軸受け、メカニカルシールの端面材、バルブの弁座、Ｖリング、ロッドパッキン、ピストンリング、圧縮機の回転軸・回転スリーブ、ピストン、インペラー、ベーン、ローターなどが挙げられる。

本実施態様の成形品は、特に低吸水性に優れるため、前記摺動部材の中でも、高い寸法精度が求められるギアに好適に使用することができる。ギアとしては、例えば、スプルーギア、ベベルギア、ヘリカルギア、スパイラルギア、ダブルヘリカルギア、インターナルギア、ウォームギア、ラックアンドピニオンギア、ゼネバギアなどが挙げられる。本実施態様の成形品は、耐疲労性、摺動性、及び低吸水性の観点から、特に、ｅ－ｂｉｋｅのドライブユニット向けのスプルーギア、ヘリカルギア及び自動車の電動パワーステアリング向けのウォームギアなどに用いることが好ましい。本実施態様の成形品は、特に低吸水性に優れるため、ギアの寸法安定性が高い。したがって、ｅ－ｂｉｋｅの上述の各種ギアに用いた際、ギア同士のかみ合いによる騒音が抑制でき、静音性に優れる。

実施例

[0083] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0084] ［評価方法］

実施例及び比較例で得られた各半芳香族ポリアミド樹脂及びポリアミド樹

脂組成物を、以下に示す方法に従って評価した。

[0085] １．半芳香族ポリアミド樹脂の評価方法

（インヘレント粘度）

濃硫酸を溶媒として、実施例及び比較例で得られた各半芳香族ポリアミド樹脂の濃度が０．２ｇ／ｄｌとなるように溶解させ試料溶液を作製した。次いで、温度３０℃における、溶媒（濃硫酸）の流下時間と、試料溶液の流下時間を測定し、以下の式（３）よりインヘレント粘度η_{inh}を求めた。結果を表２に示す。

$$\eta_{inh}\ (dl/g) = [\ln(t_1/t_0)]/c \quad \text{式（３）}$$

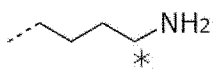
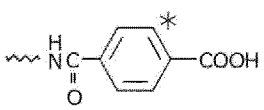
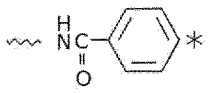
前記関係式中、t_0は溶媒（濃硫酸）の流下時間（秒）を表し、t_1は試料溶液の流下時間（秒）を表し、ｃは試料溶液中の試料（半芳香族ポリアミド）の濃度（ｇ／ｄｌ）を表す。

[0086] （末端アミノ基量、末端カルボキシル基量及び末端封止率）

日本電子（株）製の高分解能核磁気共鳴装置「ＥＣＺ－６００」を用いて、分解能：６００ＭＨｚ、溶媒：重水素化１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロパノール、温度：５０℃の条件で^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析を実施した。各末端基の特性シグナルの積分値より末端アミノ基量、末端カルボキシル基量、及び末端封止剤によって封止された末端基の量を算出した。測定に用いた代表的なシグナルの化学シフト値を表１に示す。末端アミノ基量及び末端カルボキシル基量の測定結果を表２に示す。

[0087] [表1]

表1

末端基の種類	特性シグナル	化学シフト値
末端アミノ基		δ３．３ｐｐｍ
末端カルボキシル基		δ８．１ｐｐｍ
末端封止剤によって封止された末端基		δ７．５ｐｐｍ

また、半芳香族ポリアミド樹脂の末端封止率を、以下の式（１）により求めた。なお、式（１）中、Ａは末端基総量、Ｂは末端カルボキシル基量及び末端アミノ基量の合計量を表す。

末端封止率（％）＝［（Ａ－Ｂ）／Ａ］×１００　　式（１）

結果を表２に示す。

[0088]（重量平均分子量）

半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量Mw_0は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用い、標準ポリメチルメタクリレート換算分子量として求めた。具体的には、半芳香族ポリアミド樹脂１．５ｍｇを３ｍＬの溶離液に溶解させた後、該溶液を孔径０．４μｍのメンブランフィルターにより濾過し測定サンプルを作製し、該測定サンプルを、「２．ポリアミド樹脂組成物の評価方法」の「滞留安定性」に記載の方法と同様の方法にて測定した。

結果を表２に示す。

[0089]（融点及び融解熱量）

実施例及び比較例で得られた各半芳香族ポリアミド樹脂の融点及び融解熱量ΔＨｍは、（株）日立ハイテクサイエンス製の示差走査熱量分析装置「ＤＳＣ７０２０」を使用して測定した。

融点及び融解熱量ΔＨｍは、ＩＳＯ１１３５７－３（２０１１年第２版）に準拠して測定した。具体的には、窒素雰囲気下で、３０℃から３４０℃へ１０℃／分の速度で試料である各半芳香族ポリアミド樹脂を加熱した。その後、３４０℃で５分間保持して試料を完全に融解させた後、１０℃／分の速度で５０℃まで冷却し、５０℃で５分間保持した。そして、再び１０℃／分の速度で３４０℃まで昇温した時に現れる融解ピークのピーク温度を融点（℃）とし、ピーク面積を融解熱量ΔＨｍ（Ｊ／ｇ）とした。

結果を表２に示す。

[0090] ２．ポリアミド樹脂組成物の評価方法

試験片の作製

実施例及び比較例で得られた各ポリアミド樹脂組成物について、日精樹脂

工業（株）製の８０トン射出成形機を使用して、シリンダー温度３２０℃、及び金型温度１４０℃の条件下で、耐疲労性評価及び吸水性評価用のダンベル試験片（ＪＩＳ　Ｋ７１１９（１９７２）に記載のＩ号形試験片「Ｉ－２０」）と、摺動性評価用の角板試験片（縦５５ｍｍ×横５５ｍｍ×厚さ３ｍｍ）をそれぞれ作製した。

[0091]（末端アミノ基量）

実施例及び比較例で得られた各ポリアミド樹脂組成物１ｇをフェノール３０ｍＩに溶解した後、メタノールを３ｍＩ混合し、試料溶液とした。チモールブルーを指示薬とし、０．０１又は０．１規定のＨＣＩ水溶液を使用した滴定を実施し、前記ポリアミド樹脂組成物に含まれる半芳香族ポリアミド樹脂の末端アミノ基量（［NH_2］、単位：μ当量／ｇ）を測定した。

[0092]（末端カルボキシル基量）

実施例及び比較例で得られた各ポリアミド樹脂組成物０．５ｇをオルトクレゾール４０ｍＩに溶解し、試料溶液とした。電位差滴定装置を使用し、０．０１又は０．１規定の水酸化カリウム／エタノール溶液を使用した滴定を実施し、前記ポリアミド樹脂組成物に含まれる半芳香族ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基量（［ＣＯＯＨ］、単位：μ当量／ｇ）を測定した。

（測定条件）

・測定装置：ＡＴ－７１０（京都電子工業（株）製）

・メインコントロールユニット：ＭＣＵ－７１０（京都電子工業（株）製）

[0093]（滞留安定性）

滞留安定性は、溶融混練前後のポリアミド樹脂組成物に含まれる半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）の低下率を評価した。具体的には、下記の式（４）で示されるポリアミド樹脂組成物に含まれる半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量の低下率から、下記基準にしたがって滞留安定性を評価した。結果を表３に示す。

重量平均分子量の低下率（％）＝（Mw_0－Mw_1）×１００／Mw_0　式（

４）

式（４）において、Mw_0は溶融混練前の半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量を指し、Mw_1は、溶融混練後のポリアミド樹脂組成物に含まれる半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量を指す。溶融混練は、（株）プラスチック工学研究所製の二軸押出機「ＢＴＮ－３２－Ｓ２－３０－Ｌ」を使用してシリンダー温度３２０～３２５℃、滞留時間１～５分で行った。

〈評価基準〉

Ａ：重量平均分子量の低下率が２０％以下である。

Ｂ：重量平均分子量の低下率が２０％超である。

溶融混練前の半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量Mw_0はゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用い、標準ポリメチルメタクリレート換算で得られる重量平均分子量を用いた。具体的には、半芳香族ポリアミド樹脂１．５ｍｇを３ｍＬの溶離液に溶解させた後、該溶液を孔径０．４μｍのメンブランフィルターにより濾過し測定サンプルを作製し、該測定サンプルを以下に示す条件で測定した。

また、溶融混練後のポリアミド樹脂組成物に含まれる半芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量Mw_1は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用い、標準ポリメチルメタクリレート換算で得られる重量平均分子量を用いた。具体的には、下記の方法により求めた重量平均分子量を用いた。

ポリアミド樹脂組成物に含まれる半芳香族ポリアミド樹脂の質量が１．５ｍｇとなるようにポリアミド樹脂組成物を計量し、それをヘキサフルオロイソプロパノール（ＨＦＩＰ）に溶解させた。その後、該溶液を孔径０．４μｍのメンブランフィルターにより濾過することで、半芳香族ポリアミド樹脂を含む有機物成分を分取した測定サンプルを作製した。該測定サンプルを、以下に示す条件で測定した。

〈測定条件〉

・装置：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ（東ソー（株）製）

・カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＭ－Ｎ（東ソー（株）製）２本

を直列に連結した。

・溶離液：０．０８５％トリフルオロ酢酸ナトリウム／ＨＦＩＰ溶液

・流速：０．５ｍＬ／分（リファレンスカラム：０．２５ｍＬ／分）

・サンプル注入量：１０μＬ

・カラム温度：４０℃

・標準ポリメチルメタクリレート：Ｓｈｏｄｅｘ　Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｍ－７５（（株）レゾナック製）、Ｐｏｌｙｍｅｔｈｌｍｅｔｈａｃｒｙｌａｔｅ（アジレント・テクノロジー（株））分子量１０１０　ポリメチルメタクリレート

・検出器：ＵＶ（２５４ｎｍ）検出器

[0094]（耐疲労性）

得られたダンベル試験片を使用し、ＪＩＳ　Ｋ７１１９（１９７２）に準じて、平面曲げ疲れ試験を行った。試験機として、（株）東洋精機製作所製の振動疲労試験機「Ｂ－７０－ＴＬ」を使用した。チャック間距離：３０ｍｍ、雰囲気温度：２３℃、荷重：４０ＭＰａ、荷重繰返し速度：毎分１８００回、応力モード：両振り平面曲げの条件下で疲れ破壊までの繰り返し数（サイクル数）を測定し、これを耐疲労性とした。

結果を表３に示す。

[0095]（吸水性）

得られたダンベル試験片を秤量し、吸水前の試験片重量W_0を求めた。次いで、前記試験片を水中に浸漬し、２３℃の条件下で、１６８時間浸漬処理した後、再び秤量することにより、吸水後の試験片重量W_1を求めた。以下の式（５）より吸水率を算出し、吸水性を評価した。結果を表３に示す。

吸水率（％）＝（W_1－W_0）×１００／W_0　　式（５）

[0096]（摺動性）

得られた角板試験片を使用し、ＪＩＳ　Ｋ７２１８（１９８６）　Ａ法に準じて、滑り摩耗試験を行った。試験機として、（株）エー・アンド・デイ製の摩擦摩耗試験機「ＥＦＭ－３－Ｇ」を使用した。温度：２３℃、面圧：

１０ｋｇ／ｃｍ^2、すべり速度：５０ｃｍ／ｓｅｃの条件下、鋼材Ｓ４５Ｃを相手材に、摩耗量（ｍｇ）及び動摩擦係数を測定し、摺動性を評価した。結果を表３に示す。

[0097] ［実施例１］

（半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－１の製造）

１，９－ノナンジアミンと２－メチル－１，８－オクタンジアミンの混合物［前者／後者＝８５／１５（モル比）］６１３４．９ｇ（３８．７６モル）、テレフタル酸６２９７．２ｇ（３７．９１モル）、安息香酸２３．２ｇ（０．１９モル、ジアミン１００モル％に対して０．５モル％）、次亜リン酸ナトリウム一水和物１２．５ｇ（原料の総質量に対して０．１質量％）及び蒸留水４．８リットル［原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）の比率（ｘ／ｙ）は１．０２］を内容積４０リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。１００℃で３０分間撹拌し、２時間かけてオートクレーブ内部の温度を２２０℃に昇温した。この時、オートクレーブ内部の圧力は２ＭＰａまで昇圧した。そのまま５時間、圧力を２ＭＰａに保ちながら加熱を続け、水蒸気を徐々に抜いて反応させた。次に、３０分かけて圧力を１．３ＭＰａまで下げ、さらに１時間反応させて、プレポリマーを得た。得られたプレポリマーを、１２０℃、減圧下で１２時間乾燥し、２ｍｍ以下の粒径まで粉砕した。これを２３０℃、１３Ｐａ（０．１ｍｍＨｇ）にて１０時間固相重合し、白色の半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－１を得た。

[0098] ［実施例２］

（半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－２の製造）

１，９－ノナンジアミンと２－メチル－１，８－オクタンジアミンの混合物［前者／後者＝８５／１５（モル比）］７７８７．４ｇ（４９．２０モル）、テレフタル酸７９６７，６ｇ（４７．９６モル）、安息香酸３８．１ｇ（０．３１モル、ジアミン１００モル％に対して０．６モル％）、次亜リン酸ナトリウム一水和物１５．６ｇ（原料の総質量に対して０．１質量％）及

び蒸留水７．６リットル［原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）の比率（ｘ／ｙ）は１．０２］を内容積４０リットルのオートクレーブに入れ、以降は実施例１と同様の方法で白色の半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－２を得た。

[0099] ［実施例３］

（半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－３の製造）

１，９－ノナンジアミンと２－メチル－１，８－オクタンジアミンの混合物［前者／後者＝８５／１５（モル比）］６６０３．０ｇ（４１．７２モル）、テレフタル酸６７９４．３ｇ（４０．９０モル）、安息香酸２５．０ｇ（０．２１モル、ジアミン１００モル％に対して０．５モル％）、次亜リン酸ナトリウム一水和物１３．４ｇ（原料の総質量に対して０．１質量％）及び蒸留水４．５リットル［原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）の比率（ｘ／ｙ）は１．０２］を内容積４０リットルのオートクレーブに入れ、以降は実施例１と同様の方法で白色の半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－３を得た。

[0100] ［比較例１］

（半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－４の製造）

１，９－ノナンジアミンと２－メチル－１，８－オクタンジアミンの混合物［前者／後者＝８５／１５（モル比）］６０７４．８ｇ（３８．３８モル）、テレフタル酸６２９７．２ｇ（３７．９１モル）、安息香酸２３．２ｇ（０．１９モル、ジアミン１００モル％に対して０．５モル％）、次亜リン酸ナトリウム一水和物１２．４ｇ（原料の総質量に対して０．１質量％）及び蒸留水４．８リットル［原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）の比率（ｘ／ｙ）は１．０１］を内容積４０リットルのオートクレーブに入れ、以降は実施例１と同様の方法で白色の半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－４を得た。

[0101] ［比較例２］

（半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－５の製造）

１，９－ノナンジアミンと２－メチル－１，８－オクタンジアミンの混合物［前者／後者＝８５／１５（モル比）］６６５２．８ｇ（４１．４０モル）、テレフタル酸６６２８．６ｇ（３９．９０モル）、安息香酸２４．４ｇ（０．２０モル、ジアミン１００モル％に対して０．５モル％）、次亜リン酸ナトリウム一水和物１３．２ｇ（原料の総質量に対して０．１質量％）及び蒸留水５．１リットル［原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）の比率（ｘ／ｙ）は１．０４］を内容積４０リットルのオートクレーブに入れ、以降は実施例１と同様の方法で白色の半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－５を得た。

[0102] ［比較例３］

（半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－６の製造）

１，９－ノナンジアミンと２－メチル－１，８－オクタンジアミンの混合物［前者／後者＝８０／２０（モル比）］７８９１．０ｇ（４９．８５モル）、テレフタル酸８０７６．０ｇ（４８．６１モル）、安息香酸１０３．０ｇ（０．８４モル、ジアミン１００モル％に対して１．７モル％）、次亜リン酸ナトリウム一水和物１６．０ｇ（原料の総質量に対して０．１質量％）及び蒸留水７．７リットル［原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）の比率（ｘ／ｙ）は１．０２］を内容積４０リットルのオートクレーブに入れ、以降は実施例１と同様の方法で白色の半芳香族ポリアミド樹脂ＰＡ９Ｔ－６を得た。

[0103]

[表2]

表2

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
半芳香族ポリアミド樹脂の種類		–	PA9T−1	PA9T−2	PA9T−3	PA9T−4	PA9T−5	PA9T−6
半芳香族ポリアミド樹脂の物性	インヘレント粘度 η_{inh}	dL/g	1.88	1.77	2.10	1.26	2.67	1.50
	末端アミノ基量[NH_2]	μ当量/g	31.9	15.4	43.8	26.2	71.4	18.0
	末端カルボキシル基量[COOH]	μ当量/g	78.8	78.9	62.8	127.8	24.1	53.2
	[NH_2]/[COOH]	–	0.40	0.20	0.70	0.21	3.0	0.34
	重量平均分子量Mw_0	–	57100	61800	59000	35500	102000	44000
	末端封止率	%	13	16	11	11	15	44
	融点	℃	295	293	295	305	294	299
	融解熱量 ΔHm	J/g	44.1	44.0	46.7	54.9	37.6	39.9

[0104] （ポリアミド樹脂組成物の製造）

各半芳香族ポリアミド樹脂と、下記に示す結晶核剤、酸化防止剤、及びその他の添加剤（滑剤）とを用い、表３に示す割合で予め混合した。これを（株）プラスチック工学研究所製の二軸押出機「ＢＴＮ－３２－Ｓ２－３０－Ｌ」の上流部の供給口に一括投入した。シリンダー温度３２０～３２５℃の条件下で溶融混練して押出し、冷却及び切断してペレット状の各ポリアミド樹脂組成物を製造した。

[0105] なお、表３に示す各成分は下記の通りである。

・結晶核剤

「ＭＩＣＲＯＮ　ＷＨＩＴＥ　＃５０００Ｓ」、林化成（株）製

・酸化防止剤

「ＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＧＡ－８０」、住友化学（株）製

・摺動性改良材

「Ｌｉｃｏｗａｘ　ＰＥＤ１９１」、クラリアントケミカルズ（株）製

・その他の添加剤（滑剤）

「ＬＩＣＯＷＡＸ　ＯＰ」、クラリアントケミカルズ（株）製

[0106]

[表3]

表3

			単位	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例4	比較例5	比較例6
ポリアミド樹脂組成物の組成	半芳香族ポリアミド樹脂	PA9T-1	質量部	100	–	–	–	–	–	–
		PA9T-2	質量部	–	100	97	–	–	–	–
		PA9T-3	質量部	–	–	–	100	–	–	–
		PA9T-4	質量部	–	–	–	–	100	–	–
		PA9T-5	質量部	–	–	–	–	–	100	–
		PA9T-6	質量部	–	–	–	–	–	–	100
	結晶核剤		質量部	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	酸化防止剤		質量部	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
	摺動性改良剤		質量部	–	–	3.0	–	–	–	–
	その他の添加剤	滑剤	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリアミド樹脂組成物の物性及び評価	ポリアミド樹脂組成物又は成形品(試験片)	末端アミノ基量[NH_2]	μ当量/g	24.9	19.9	16.7	32.3	14.4	89.2	16.6
		末端カルボキシル基量[COOH]	μ当量/g	54.4	70.3	79.1	50.1	89.4	21.7	83.6
		[NH_2]/[COOH]	–	0.46	0.28	0.21	0.64	0.16	4.1	0.20
		重量平均分子量Mw_1	–	49700	64900	59300	53600	26600	54100	38700
		滞留安定性	–	A	A	A	A	B	B	A
		耐疲労性(23℃, 40MPa)	サイクル	3.0E+06	5.8E+05	7.7E+05	1.8E+06	1.6E+05	1.6E+06	3.2E+05
		吸水率(23℃, 168時間)	%	0.45	0.44	0.42	0.45	0.42	0.45	0.42
		摩耗量	mg	130	110	12	83	70	110	200
		動摩擦係数	–	0.45	0.43	0.17	0.44	0.38	0.46	0.45

[0107] 表２から、実施例１～３の半芳香族ポリアミド樹脂は、濃硫酸中３０℃で測定したインヘレント粘度η_{inh}が１．６～３．０ｄｌ／ｇであり、末端アミノ基量が１０～７０μ当量／ｇであり、末端カルボキシル基量が１０～９０μ当量／ｇであり、かつ、末端アミノ基量［NH_2］（μ当量／ｇ）と末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］（μ当量／ｇ）の比である［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．１以上１．０未満であることがわかる。

表３から、実施例４～７は、実施例１～３の半芳香族ポリアミド樹脂を含んでおり、滞留安定性と耐疲労性が高いことがわかる。

したがって、表２及び表３から、実施例の半芳香族ポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂組成物は、優れた耐疲労性を保ったまま、溶融加工時の滞留安定性が向上しており、耐疲労性と滞留安定性の両方に優れることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂であって、

前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル％含み、

前記ジカルボン酸単位は、前記カルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸単位を６０～１００モル％含み、

濃硫酸中３０℃で測定したインヘレント粘度η_{inh}が１．６～３．０ｄｌ／ｇ　であり、

末端アミノ基量［NH_2］が１０～７０μ当量／ｇであり、

末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が１０～９０μ当量／ｇであり、

前記末端アミノ基量［NH_2］と前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］の比である［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．１以上１．０未満である、半芳香族ポリアミド樹脂。

[請求項2] 前記炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位が、１，１０－デカンジアミン単位、１，９－ノナンジアミン単位及び２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位から選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

[請求項3] 前記インヘレント粘度η_{inh}が１．７～２．５ｄｌ／ｇである、請求項１又は２に記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

[請求項4] 前記インヘレント粘度η_{inh}が１．８～２．５ｄｌ／ｇである、請求項１又は２に記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

[請求項5] 前記末端アミノ基量［NH_2］が２０～６０μ当量／ｇである、請求項１～４のいずれか１項に記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

[請求項6] 前記末端アミノ基量［NH_2］が３０～６０μ当量／ｇである、請求項１～４のいずれか１項に記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

[請求項7] 前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が３０～８０μ当量／ｇで

ある、請求項１～６のいずれか１項に記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

[請求項8] 前記［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．２～０．９である、請求項１～７のいずれか１項に記載の半芳香族ポリアミド樹脂。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の半芳香族ポリアミド樹脂と結晶核剤を含むポリアミド樹脂組成物。

[請求項10] 前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、前記結晶核剤を０．０１～１０質量部含む、請求項９に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の半芳香族ポリアミド樹脂と酸化防止剤を含むポリアミド樹脂組成物。

[請求項12] 前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、前記酸化防止剤を０．０１～５質量部含む、請求項１１に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項13] ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂を含有するポリアミド樹脂組成物であって、

前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル％含み、

前記ジカルボン酸単位は、前記カルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸単位を６０～１００モル％含み、

前記半芳香族ポリアミド樹脂は、

ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定されるポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量Ｍｗが４０，０００～９０，０００であり、

末端アミノ基量［NH_2］が１０～７０μ当量／ｇであり、

末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が１０～９０μ当量／ｇであり、

前記末端アミノ基量［NH_2］と前記末端カルボキシル基量［ＣＯ

ＯＨ］の比である［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．１以上１．０未満である、ポリアミド樹脂組成物。

[請求項14] 結晶核剤、酸化防止剤、摺動性改良剤及び滑剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、請求項１３に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項15] 前記半芳香族ポリアミド樹脂１００質量部に対して、結晶核剤、酸化防止剤、摺動性改良剤及び滑剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を０．０１～１０質量部含む、請求項１４に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項16] 請求項９～１５のいずれか１項に記載のポリアミド樹脂組成物からなる成形品。

[請求項17] 摺動部材である、請求項１６に記載の成形品。

[請求項18] ギアである、請求項１７に記載の成形品。

[請求項19] ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法であって、

脂肪族ジアミンと、芳香族ジカルボン酸と、末端封止剤とを含む原料を重縮合反応させて一次重縮合反応物を得る第一反応工程と、

前記一次重縮合反応物を固相重合し、前記半芳香族ポリアミド樹脂を得る第二反応工程と、を含み、

前記原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）との比ｘ／ｙが１．０１より大きく１．０３以下であり、

前記原料に含まれる末端封止剤の量が、原料に含まれるジアミン１００モル％に対して、０．１～１．５モル％である、半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/038972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/26(2006.01)i; ***C08G 69/30***(2006.01)i; ***C08L 77/06***(2006.01)i
FI: C08G69/26; C08L77/06; C08G69/30

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G69/26; C08G69/30; C08L77/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-059164 A (KURARAY CO., LTD.) 30 March 2015 (2015-03-30) claims, paragraphs [0033], [0040], [0078]-[0080], examples	1-4, 7-16
Y	JP 2022-030403 A (KURARAY CO., LTD.) 18 February 2022 (2022-02-18) claims, paragraphs [0022], [0077], examples	1-4, 7-16
A	JP 2012-020571 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 02 February 2012 (2012-02-02) claims, examples	1-18
A	WO 2006/098434 A1 (KURARAY CO., LTD.) 21 September 2006 (2006-09-21) claims, examples	1-18
A	JP 2014-218574 A (KURARAY CO., LTD.) 20 November 2014 (2014-11-20) claims, examples	1-18
A	JP 2003-055549 A (KURARAY CO., LTD.) 26 February 2003 (2003-02-26) claims, examples	1-18

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 January 2025	**21 January 2025**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/115699 A1 (KURARAY CO., LTD.) 06 July 2017 (2017-07-06) claims, examples	1-18
A	WO 2023/282154 A1 (KURARAY CO., LTD.) 12 January 2023 (2023-01-12) claims, examples	1-18
A	JP 2007-154107 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 21 June 2007 (2007-06-21) claims, examples	1-18
A	JP 2015-129271 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 16 July 2015 (2015-07-16) claims, examples	1-18
A	WO 2015/182693 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 December 2015 (2015-12-03) claims, examples	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/038972

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1 and 13, and claims 2-12 and 14-18, which refer back to said claims

Claim 1 and claims 2-12, which refer back to said claim, have the special technical feature of "a semi-aromatic polyamide resin comprising diamine units and dicarboxylic acid units, wherein: the diamine units comprise 60-100 mol% of 7-13 carbon aliphatic diamine units with respect to 100 mol% of the diamine units; the dicarboxylic acid units comprise 60-100 mol% of aromatic dicarboxylic acid units with respect to 100 mol% of the carboxylic acid units; the inherent viscosity η_{inh} measured in concentrated sulfuric acid at 30°C is 1.6-3.0 dL/g; the amount of terminal amino groups [NH_2] is 10-70 μequivalent/g; the amount of terminal carboxyl groups [COOH] is 10-90 μequivalents/g; the ratio of the amount of terminal amino groups [NH_2] to the amount of terminal carboxyl groups [COOH] [NH_2]/[COOH] is 0.1 to less than 1.0."

Claim 13 and claims 14-18, which refer back to said claim, also have a special technical feature that corresponds to claim 1.

Therefore, claims 1 and 13 and claims 2-12 and 14-18, which refer back to said claims, are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 19

Claim 19 shares with claim 1, classified as invention 1, the common technical feature of "a semi-aromatic polyamide resin comprising diamine units and dicarboxylic acid units." However, since said technical feature does not make a contribution over the prior art, the feature being so well-known that it is not necessary to cite any documents thereof, the technical feature cannot be said to be a special technical feature.
(For example, as indicated in document 3 (JP 2012-020571 A, particularly, paragraphs [0191], [0193], [0195], [0197], etc.) and document 4 (WO 2006/098434 A1, particularly, comparative example 3, etc.), methods for producing the semi-aromatic polyamide resin specified in claim 19 were publicly known prior to filing of the present application.)

Moreover, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

In addition, claim 19 does not depend from claim 1. Claim 19 also is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 19 cannot be classified as invention 1.

Claim 19 has the technical feature of "a method for producing a semi-aromatic polyamide resin comprising diamine units and dicarboxylic acid units, the method comprising a first reaction step for performing a polycondensation reaction of raw material comprising an aliphatic diamine, an aromatic dicarboxylic acid, and a terminal blocking agent to obtain a first polycondensation reaction product, and a second reaction step for performing solid phase polymerization of the first polycondensation reaction product to obtain the semi-aromatic polyamide resin, wherein: the ratio x/y of the number of moles (x) of amino groups to the number of moles (y) of carboxyl groups contained in the raw material is greater than 1.01 to 1.03; and the amount of the terminal blocking agent contained in the raw material is 0.1-1.5 mol% with respect to 100 mol% of the diamine contained in the raw material." Thus, the claim is classified as invention 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/038972

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☑ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **Claims 1-18**

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/038972

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-059164 A	30 March 2015	(Family: none)	
JP 2022-030403 A	18 February 2022	(Family: none)	
JP 2012-020571 A	02 February 2012	(Family: none)	
WO 2006/098434 A1	21 September 2006	US 2009/0098325 A1 claims, examples EP 1860134 A1 CN 101175791 A KR 10-2007-0119646 A	
JP 2014-218574 A	20 November 2014	(Family: none)	
JP 2003-055549 A	26 February 2003	US 2003/0050376 A1 claims, examples EP 1266930 A1 KR 10-2002-0092840 A CN 1394910 A	
WO 2017/115699 A1	06 July 2017	(Family: none)	
WO 2023/282154 A1	12 January 2023	CN 117396559 A	
JP 2007-154107 A	21 June 2007	(Family: none)	
JP 2015-129271 A	16 July 2015	(Family: none)	
WO 2015/182693 A1	03 December 2015	US 2017/0190839 A1 claims, examples EP 3150654 A1 CN 106459408 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/038972

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 69/26(2006.01)i; C08G 69/30(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i
FI: C08G69/26; C08L77/06; C08G69/30

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G69/26; C08G69/30; C08L77/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2015-059164 A (株式会社クラレ) 30.03.2015 (2015-03-30) 特許請求の範囲，段落[0033]，[0040]，[0078]-[0080]，実施例	1-4,7-16
Y	JP 2022-030403 A (株式会社クラレ) 18.02.2022 (2022-02-18) 特許請求の範囲，段落[0022]，[0077]，実施例	1-4,7-16
A	JP 2012-020571 A (宇部興産株式会社) 02.02.2012 (2012-02-02) 特許請求の範囲，実施例	1-18
A	WO 2006/098434 A1 (株式会社クラレ) 21.09.2006 (2006-09-21) 請求の範囲，実施例	1-18
A	JP 2014-218574 A (株式会社クラレ) 20.11.2014 (2014-11-20) 特許請求の範囲，実施例	1-18
A	JP 2003-055549 A (株式会社クラレ) 26.02.2003 (2003-02-26) 特許請求の範囲，実施例	1-18
A	WO 2017/115699 A1 (株式会社クラレ) 06.07.2017 (2017-07-06) 請求の範囲，実施例	1-18

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
08.01.2025	21.01.2025

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

佐藤　貴浩 4J 5811

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2023/282154 A1（株式会社クラレ）12.01.2023（2023-01-12） 請求の範囲，実施例	1-18
A	JP 2007-154107 A（旭化成ケミカルズ株式会社）21.06.2007（2007-06-21） 特許請求の範囲，実施例	1-18
A	JP 2015-129271 A（東レ株式会社）16.07.2015（2015-07-16） 特許請求の範囲，実施例	1-18
A	WO 2015/182693 A1（東レ株式会社）03.12.2015（2015-12-03） 請求の範囲，実施例	1-18

第Ⅲ欄　　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明１）請求項１、１３、及び当該請求項を引用する請求項２－１２、１４－１８
　請求項１、及び当該請求項を引用する請求項２－１２は、「ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂であって、前記ジアミン単位は、前記ジアミン単位１００モル％に対して、炭素数７～１３の脂肪族ジアミン単位を６０～１００モル％含み、前記ジカルボン酸単位は、前記カルボン酸単位１００モル％に対して、芳香族ジカルボン酸単位を６０～１００モル％含み、濃硫酸中３０℃で測定したインヘレント粘度η_{inh}が１．６～３．０ｄｌ／ｇであり、末端アミノ基量［NH_2］が１０～７０μ当量／ｇであり、末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］が１０～９０μ当量／ｇであり、前記末端アミノ基量［NH_2］と前記末端カルボキシル基量［ＣＯＯＨ］の比である［NH_2］／［ＣＯＯＨ］が０．１以上１．０未満である、半芳香族ポリアミド樹脂。」という特別な技術的特徴を有している。
　また、請求項１３、及び当該請求項を引用する請求項１４－１８も、請求項１と、対応する特別な技術的特徴を有している。
　したがって、請求項１、１３、及び当該請求項を引用する請求項２－１２、１４－１８を発明１に区分する。

（発明２）請求項１９
　請求項１９は、発明１に区分された請求項１と、「ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献を示すまでもなく、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。
（例えば文献３(JP 2012-020571 Aの特に段落[0191], [0193], [0195], [0197]等）、文献４（WO 2006/098434 A1の特に比較例3等）に記載のように、請求項１９にて特定される半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法は、本願出願前より公知である。）

　また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。
　さらに、請求項１９は、請求項１の従属請求項ではない。また、請求項１９は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
　したがって、請求項１９は発明１に区分できない。
　そして、請求項１９は、「ジアミン単位とジカルボン酸単位を含む半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法であって、脂肪族ジアミンと、芳香族ジカルボン酸と、末端封止剤とを含む原料を重縮合反応させて一次重縮合反応物を得る第一反応工程と、前記一次重縮合反応物を固相重合し、前記半芳香族ポリアミド樹脂を得る第二反応工程と、を含み、前記原料に含まれるアミノ基のモル数（ｘ）とカルボキシル基のモル数（ｙ）との比ｘ／ｙが１．０１より大きく１．０３以下であり、前記原料に含まれる末端封止剤の量が、原料に含まれるジアミン１００モル％に対して、０．１～１．５モル％である、半芳香族ポリアミド樹脂の製造方法。」という技術的特徴を有しているので、発明２に区分する。

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/038972

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。 請求項1-18

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/038972

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-059164 A	30.03.2015	（ファミリーなし）	
JP 2022-030403 A	18.02.2022	（ファミリーなし）	
JP 2012-020571 A	02.02.2012	（ファミリーなし）	
WO 2006/098434 A1	21.09.2006	US 2009/0098325 A1 請求の範囲，実施例 EP 1860134 A1 CN 101175791 A KR 10-2007-0119646 A	
JP 2014-218574 A	20.11.2014	（ファミリーなし）	
JP 2003-055549 A	26.02.2003	US 2003/0050376 A1 請求の範囲，実施例 EP 1266930 A1 KR 10-2002-0092840 A CN 1394910 A	
WO 2017/115699 A1	06.07.2017	（ファミリーなし）	
WO 2023/282154 A1	12.01.2023	CN 117396559 A	
JP 2007-154107 A	21.06.2007	（ファミリーなし）	
JP 2015-129271 A	16.07.2015	（ファミリーなし）	
WO 2015/182693 A1	03.12.2015	US 2017/0190839 A1 請求の範囲，実施例 EP 3150654 A1 CN 106459408 A	