(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
2018年6月14日(14.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/105649 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 69/26 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/043800

(22) 国際出願日： 2017年12月6日(06.12.2017)

(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 2016-237636 2016年12月7日(07.12.2016) JP

(71) 出願人: ユニチカ株式会社 (**UNITIKA LTD.**) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町１丁目５０番地 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 小林 亮介 (**KOBAYASHI, Ryosuke**); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 秋月 隆昌 (**AKIZUKI, Takamasa**); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 望月 学 (**MOCHIZUKI, Manabu**); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 伊藤 拓馬 (**ITOH, Takuma**); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 鮫島 睦, 外 (**SAMEJIMA, Mutsumi** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).

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

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** POLYAMIDE

(54) 発明の名称： ポリアミド

(57) **Abstract:** The present invention provides a bioplastic polyamide excellent in terms of heat resistance, chemical resistance, mechanical property, and gas-barrier property. The present invention relates to a polyamide having a number-average molecular weight of 5,000 or higher and obtained from a dicarboxylic acid ingredient and a diamine ingredient, characterized in that the diamine ingredient included (A) 2,5-bis(aminomethyl)furan and/or 2,5-bis(aminomethyl)tetrahydrofuran in an amount of 15-85 mol% with respect to the whole diamine ingredient.

(57) 要約：本発明は、耐熱性、耐薬品性、機械的特性およびガスバリア性に優れたバイオプラスチックのポリアミドを提供する。本発明は、ジカルボン酸成分とジアミン成分とからなる数平均分子量５０００以上のポリアミドであって、ジアミン成分が２，５－ビス（アミノメチル）フランおよび／または２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン（Ａ）をジアミン成分全量に対して１５～８５モル％含有することを特徴とするポリアミドに関する。

WO 2018/105649 A1

明　細　書

発明の名称 ： ポリアミド

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、耐薬品性、機械的特性、ガスバリア性に優れたバイオプラスチックのポリアミドに関するものである。

背景技術

[0002] 地球温暖化および石油資源枯渇の問題が深刻化しつつあり、地球環境保全の見地から、バイオプラスチックの利用が注目されている。近年、バイオプラスチックを食品包装フィルムおよびボトル容器に用いることが検討されている。食品包装フィルムに用いるためには、酸素に対するガスバリア性が高く、レトルト処理等に耐えるため、耐熱性ならびに衝撃耐性および引張強度等の機械的特性に優れていることが要求される。ボトル容器に用いるためには衝撃耐性および耐薬品性に優れていることが要求される。

[0003] バイオプラスチックを用いた包装フィルムとしては、例えば、特許文献１には、ポリ乳酸系樹脂６７～９６質量％と可塑剤４～３３質量％からなるポリ乳酸系フィルムが開示されている。特許文献２には、乳酸系樹脂と脂肪族系ポリエステルを５０～８５：５０～１５（質量比）からなるフィルムが開示されている。特許文献３には、微生物由来のポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエートからなるフィルムが開示されている。特許文献４には、植物由来の直鎖状低密度ポリエチレンを２０～７０質量％含有するポリエチレンフィルムが開示されている。

[0004] バイオプラスチックを用いたボトル容器としては、例えば、特許文献５には、ポリ乳酸とポリオレフィンの積層構造からなるプラスチック容器が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００４－９０５２２号公報

特許文献2：特開２００４－８２５１２号公報

特許文献3：特開２００６－４５３６５号公報

特許文献4：特表２０１３－１５５３４３号公報

特許文献5：特開２００９－２１４４０５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１～４のフィルムは、いずれも、融点が１８０℃未満で耐熱性に劣るものであった。また、特許文献５のボトル容器に十分な耐薬品性を付与するために容器を積層させなくてはならなかった。

[0007] そこで、本発明者らは、バイオマスから得られる２，５－ビス（アミノメチル）フランおよび／または２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランを用いてフィルムを製造することを試みた。しかしながら、前記フラン系のモノマーは重合時に分解しやすく、従来から知られるポリアミドの重合方法では、分子量が高いポリアミドを得ることができず、フィルムおよびボトル容器が製造しにくいという問題があった。

[0008] 本発明は、耐熱性、耐薬品性、機械的特性およびガスバリア性に優れたバイオプラスチックのポリアミドを提供することを目的とする。本明細書中、バイオプラスチックとは、生物（特に植物）由来の原料をモノマー成分として含有するポリマー、特に主鎖中にフラン環および／またはテトラヒドロフラン環を含有するポリマーのことである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、このような課題を解決するため鋭意検討の結果、ジアミン成分として、２，５－ビス（アミノメチル）フランおよび／または２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン特定量用いることにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明に到達した。

[0010] すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

（１） ジカルボン酸成分とジアミン成分とからなる数平均分子量５０００以上のポリアミドであって、ジアミン成分が２，５－ビス（アミノメチル）

フランおよび／または２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン（Ａ）をジアミン成分全量に対して１５～８５モル％含有することを特徴とするポリアミド。

（２）　ジアミン成分が、さらにキシリレンジアミン（Ｂ）を含有することを特徴とする（１）に記載のポリアミド。

（３）　ジアミン成分中のキシリレンジアミン（Ｂ）の含有量がジアミン成分全量に対して１５～８５モル％であることを特徴とする（２）に記載のポリアミド。

（４）　キシリレンジアミン（Ｂ）がメタキシリレンジアミンであることを特徴とする（２）または（３）に記載のポリアミド。

（５）　ジカルボン酸成分が脂肪族ジカルボン酸を含有することを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載のポリアミド。

（６）　ジカルボン酸成分中の脂肪族ジカルボン酸の含有量がジカルボン酸成分全量に対して５０モル％以上であることを特徴とする（５）に記載のポリアミド。

（７）　（１）～（６）のいずれかに記載のポリアミドからなるフィルム。

（８）　（１）～（６）のいずれかに記載のポリアミドからなるボトル容器。

（９）　ジカルボン酸成分およびジアミン成分の塩を作製し、溶媒中、該塩の融点以上、「得られるポリアミドの融点－２０℃」以下の温度で重合する数平均分子量５０００以上のポリアミドの製造方法であって、ジアミン成分が２，５－ビス（アミノメチル）フランおよび／または２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン（Ａ）をジアミン成分全量に対して１５～８５モル％含有することを特徴とするポリアミドの製造方法。

（１０）　「得られるポリアミドの融点」が１５０～２４５℃であることを特徴とする（９）に記載のポリアミドの製造方法。

（１１）　溶媒が前記温度以上の沸点を有することを特徴とする（９）または（１０）に記載のポリアミドの製造方法。

（１２）　溶媒が脂環族炭化水素化合物であることを特徴とする（９）～（１１）のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

（１３）　溶媒の量が前記塩１００質量部に対して３０～３００質量部であることを特徴とする（９）～（１２）のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

（１４）　ポリアミドがジカルボン酸成分またはジアミン成分の少なくとも一方の成分として構造の異なる２種以上のモノマーを含有する場合、前記塩を、ジカルボン酸成分とジアミン成分との組み合わせが異なる２種以上で作製し、該塩のうち最も低い融点を有する塩の融点以上、「得られるポリアミドの融点－２０℃」以下の温度で重合することを特徴とする請求項（９）～（１３）のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

発明の効果

[0011]　本発明によれば、耐熱性、耐薬品性、機械的特性およびガスバリア性に優れたポリアミドを提供することができる。本発明のポリアミドから得られる成形品は、食品包装フィルムおよび／またはボトル容器として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0012]　本発明のポリアミドは、ジカルボン酸成分とジアミン成分から構成される。

[0013]　ジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

[0014]　芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸、ジフェノキシエタン－４，４’－ジカルボン酸、ジフェノキシブタン－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルエタン－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルエーテル－３，３’－ジカルボン酸、ジフェノキシエーテル－３，３’－ジカルボン酸、ジフェニルエタン－３，３’－ジカルボン酸が挙げら

れる。

[0015] 脂環族ジカルボン酸としては、例えば、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、２，５－ノルボルネンジカルボン酸が挙げられる。

[0016] 脂肪族ジカルボン酸としては、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、ドデカン二酸、水添ダイマー酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ダイマー酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸が挙げられる。

[0017] ジカルボン酸成分の中でも、得られるポリアミドが機械的特性、ガスバリア性いずれにも優れていることから、脂肪族ジカルボン酸、特に脂肪族飽和ジカルボン酸が好ましく、アジピン酸が最も好ましい。この場合、ジカルボン酸成分中の脂肪族ジカルボン酸（好ましくは脂肪族飽和ジカルボン酸、特にアジピン酸）の含有量は５０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、１００モル％であることがさらに好ましい。当該含有量はジカルボン酸成分全量に対する割合である。ジカルボン酸成分は、上記のジカルボン酸を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。ジカルボン酸成分が２種以上の脂肪族ジカルボン酸を含有する場合、これらの合計含有量が上記した範囲内であればよい。本明細書中、機械的特性は少なくとも引張強度および衝撃耐性に関する特性のことである。

[0018] ジアミン成分としては、２，５－ビス（アミノメチル）フランおよび／または２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン（以下、「成分（Ａ）」ということがある）を含有する必要がある。成分（Ａ）を用いることにより、バイオプラスチックでありながらも、耐熱性、耐薬品性、機械的特性およびガスバリア性の全ての特性が高いものとすることができる。成分（Ａ）の含有量は、ジアミン成分において、１５～８５モル％とすることが必要で、耐熱性、耐薬品性（特にアンモニアに対する耐薬品性）、機械的特性およびガスバリア性のさらなる向上の観点から、好ましくは２０～８０モル％

、より好ましくは５０～８０モル％、さらに好ましくは６０～８０モル％である。成分（Ａ）の含有量はジアミン成分全量に対する割合であり、２，５－ビス（アミノメチル）フランおよび２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランの両方が含有される場合はこれらの合計量のことである。成分（Ａ）の含有量が少なすぎる場合、ガスバリア性および耐薬品性（特にアンモニアに対する耐薬品性）が低くなるので好ましくない。一方、成分（Ａ）のモル比率が多すぎる場合、得られるポリアミドの機械的特性、耐熱性および成形性が低下するので好ましくない。

[0019] ポリアミドは、成分（Ａ）として、２，５－ビス（アミノメチル）フランのみを含有することが、耐熱性、耐薬品性（特にアンモニアに対する耐薬品性）、機械的特性およびガスバリア性のさらなる向上の観点から好ましい。

[0020] ２，５－ビス（アミノメチル）フランは、例えば、５－（ヒドロキシメチル）フルフラール（ＨＭＦ）を還元してフラン－２，５－ジメタノールを得たのち、塩素化、アジド化、還元することにより得ることができる。２，５－ビス（アミノメチル）フランは市販品として入手することもできる。また、２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランは、例えば、ＨＭＦを還元してテトラヒドロフラン－２，５－ジメタノールを得たのち、スルホン化、アジド化、還元することにより得ることができる。２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランは２，５－ビス（アミノメチル）フランの還元（水素化）によって得ることもできるし、または市販品として入手することもできる。

[0021] ジアミン成分としては、キシリレンジアミン（以下、「成分（Ｂ）」ということがある）を含有することが好ましい。成分（Ｂ）の含有量は、耐熱性、耐薬品性、機械的特性およびガスバリア性のさらなる向上の観点から、ジアミン成分において、１５～８５モル％とすることが好ましく、より好ましくは２０～８０モル％、さらに好ましくは２０～５０モル％、最も好ましくは２０～４０モル％である。成分（Ｂ）としては、例えば、パラキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン、オルトキシリレンジアミンが挙げられ

、中でも、ガスバリア性に優れていることから、メタキシリレンジアミンが好ましい。成分（Ｂ）の含有量はジアミン成分全量に対する割合であり、２種以上のキシリレンジアミンが含有される場合はこれらの合計量のことである。

[0022] ジアミン成分にキシリレンジアミン（成分（Ｂ））を含有する場合、成分（Ａ）と成分（Ｂ）のモル比率［（Ａ）／（Ｂ）］は、耐熱性、耐薬品性、機械的特性、ガスバリア性いずれにもより一層、優れたものとするため、８５／１５～１５／８５とすることが好ましく、８０／２０～２０／８０とすることがより好ましく、８０／２０～５０／５０とすることがさらに好ましく、８０／２０～６０／４０とすることが最も好ましい。

[0023] ジアミン成分には、成分（Ａ）と成分（Ｂ）以外の他のジアミンとして、２，５－ビス（アミノメチル）フランおよびキシリレンジアミンとは異なる芳香環含有ジアミン、２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランとは異なる脂環族ジアミン、ならびに脂肪族ジアミンを用いてもよい。芳香環とはいわゆる芳香族性を有する炭素環および複素環のことであり、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フラン環が挙げられる。芳香環含有ジアミンは１分子中にそのような芳香環を１つ以上含有するジアミンである。脂環族ジアミンは１分子中に、芳香環を含有せず、かつ芳香族性を有さない飽和または不飽和の炭素環または複素環を１つ以上含有するジアミンである。脂肪族ジアミンは、１分子中に、炭素環および複素環を含有しない直鎖状または分枝鎖状ジアミンである。

[0024] ２，５－ビス（アミノメチル）フランおよびキシリレンジアミンとは異なる芳香環含有ジアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、１，５－ジアミノナフタレン、１，８－ジアミノナフタレン、２，６－ジアミノナフタレン、４，４‘－ジアミノジフェニルエーテルが挙げられる。

[0025] ２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランとは異なる脂環族ジアミンとしては、例えば、１，４－シクロヘキサンジアミン、１，３－シクロヘキサンジアミン、１，２－シクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン

、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、４，４’－メチレンビス（２－メチルシクロヘキシルアミン）、ノルボルナンジアミンが挙げられる。

[0026] 脂肪族ジアミンとしては、例えば、１，５－ペンタンジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン、１，６－ヘキサンジアミン、１，７－ヘプタンジアミン、１，８－オクタンジアミン、２－メチル－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－ドデカンジアミンが挙げられる。

[0027] 成分（Ａ）と成分（Ｂ）以外の他のジアミンの中でも、炭素数５～１２の脂肪族ジアミンまたは炭素数が６以上の脂環族ジアミンを用いることにより、耐熱性および成形性を高くすることができる。炭素数が５、８、９、１０の直鎖状脂肪族ジアミンを用いることにより、生物由来の原料の割合を増やすことができる。炭素数が５、８、９、１０の直鎖状脂肪族ジアミンは、植物由来の原料から、バイオ発酵またはオゾン分解等により、対応するジカルボン酸を合成し、さらに、それをアミノ化することにより得ることができる。例えば、１，５－ペンタンジアミンであれば、廃糖蜜の発酵で得られるＬ－リジンをアミノ化することにより得ることができる。また例えば、１，８－オクタンジアミンおよび１，９－ノナンジアミンであれば、オリーブ油および米糠油から得られるオレイン酸をアミノ化することにより得ることができる。また例えば、１，１０－デカンジアミンであれば、ひまし油から得られるリシノール酸をアミノ化することにより得ることができる。

[0028] 本発明のポリアミドは、原料モノマーとしてのジカルボン酸成分およびジアミンから塩を作製した後、重合することにより製造することができる。詳しくは、本発明のポリアミドは、原料モノマーから１種の塩を作製し、塩の融点以上、「得られるポリアミドの融点－２０℃」以下の温度で重合する（以下、「方法（Ｘ）」と称する）か、または、原料モノマーから２種以上の塩を作製し、前記塩のうち最も低い融点を有する塩の融点以上、「得られるポリアミドの融点－２０℃」以下の温度で重合する（以下、「方法（Ｙ）」

と称する）かして、製造することが好ましい。ポリアミドの製造に際し、「得られるポリアミド」とは「製造予定のポリアミド」または「目的とするポリアミド」のことである。「得られるポリアミドの融点」は通常、１５０～２４５℃であり、好ましくは２００～２４５℃である。

[0029] 方法（Ｘ）において「原料モノマーから１種の塩を作製」するとは、以下の場合（１）および（２）において、ポリアミドの全モノマー成分を一括混合して塩を作製するという意味である：

（１）ポリアミドがジカルボン酸成分およびジアミン成分としてそれぞれ１種ずつのモノマーを含有する場合；および

（２）ポリアミドがジカルボン酸成分またはジアミン成分の少なくとも一方の成分として構造の異なる２種以上のモノマーを含有する場合。

[0030] 方法（Ｙ）において「原料モノマーから２種以上の塩を作製」するとは、上記（２）の場合において、ジカルボン酸成分とジアミン成分との組み合わせが異なる２種以上の塩を、当該種類ごとの個別の混合により作製するという意味である。上記（２）の場合においては、ポリアミドは、耐熱性および機械的特性のさらなる向上ならびにポリアミドのさらなる高分子量化の観点から、上記方法（Ｙ）の方法により製造することが好ましい。具体的には、例えば、２，５－ビス（アミノメチル）フランとメタキシリレンジアミンとアジピン酸とからなるポリアミドを後者の方法（Ｙ）により製造する場合、２，５－ビス（アミノメチル）フランとアジピン酸の塩（融点１４８℃）と、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の塩（融点１８８℃）を個別の混合により作製し、これらを混合した後、１４８℃以上、２０１℃［＝得られるポリアミドの融点（２２１℃）－２０℃］以下の温度で重合することが好ましい。

[0031] なお、本発明において、前記温度範囲で重合するとは、全重合時間のうち、９０％以上の時間、前記温度範囲で重合することをいう。塩の融点未満の温度で重合した場合、得られるポリアミドの数平均分子量が５０００未満となるので好ましくない。一方、「得られるポリアミドの融点－２０℃」を超

える温度で重合した場合、得られるポリアミドの色調が悪くなったり、数平均分子量が５０００未満となったりする場合がある。

[0032] 重合温度は、重合中、常に一定としてもよいし、重合の進行に応じて、適宜変更してもよい。反応時間は通常、反応温度に達してから０．５～１８時間であり、ポリアミドの耐熱性および機械的特性のさらなる向上ならびにポリアミドのさらなる高分子量化の観点から、６～１８時間とすることが好ましい。圧力は、生成する水を系外に排出しつつ、ジアミン成分の揮発を抑制するため、大気圧以上１０ＭＰａ以下とすることが好ましい。

[0033] 本発明においては、重合する際、合成されるポリアミドの分子量の低下を抑制しつつ系内の粘度を低下させるため、塩の融点以上の沸点を有する溶媒（すなわち重合溶媒）を用いる。溶媒は通常、重合温度において液体であるので、融点が重合温度以下であり、かつ沸点が重合温度以上である。溶媒の沸点の上限値は特に限定されず、沸点は通常は２５０℃以下、特に２３０℃以下である。溶媒を用いない場合、仮に上記重合温度範囲内の温度で重合を行っても、または上記重合温度範囲を超える温度で重合を行っても、ポリアミドの分子量が低下し、耐熱性および機械的特性が低下する。前記溶媒としては、例えば、デカリン（沸点：１８５～１９５℃）、シクロデカン（沸点：２０１℃）等の脂環族炭化水素化合物）；およびウンデカン（沸点：１９６℃）、ドデカン（沸点：２１６℃）、トリデカン（沸点：２３４℃）等の脂肪族炭化水素化合物が挙げられる。溶媒は、ポリアミドの耐熱性および機械的特性のさらなる向上ならびにポリアミドのさらなる高分子量化の観点から、前記沸点を有する脂環族炭化水素化合物（特にデカリン）が好ましい。

[0034] 重合溶媒の量は通常、塩１００質量部に対して、３０～３００質量部、であり、ポリアミドの耐熱性および機械的特性のさらなる向上ならびにポリアミドのさらなる高分子量化の観点から、好ましくは５０～２００質量部、より好ましくは８０～１５０質量部である。２種以上の塩を作製して重合する場合において、上記「塩１００質量部」は、当該２種以上の塩の合計１００質量部のことである。

[0035] なお、塩の重合をおこなった後、さらに分子量を上げるため、常圧下、不活性ガス流通下で重合を継続しておこなってもよいし、また減圧下で重合を継続しておこなってもよい。不活性ガス流通下で重合を継続する場合、不活性ガスの流量は０．０１～１０Ｌ／（ｋｇ・分）とすることが好ましい。また、減圧下で重合を継続する場合、減圧度は１０００Ｐａ以下とすることが好ましい。

[0036] 対応する塩を得る方法は特に限定されないが、例えば、ジカルボン酸成分とジアミン成分を水中、有機溶媒中またはこれらの混合溶媒中で反応させて塩を得る方法が挙げられる。用いる水および／または有機溶媒の量は、全ジカルボン酸成分と全ジアミン成分の合計１００質量部に対して、２質量部以上とすることが好ましく、１０質量部以上とすることがより好ましく、１００～２０００質量部とすることがさらに好ましく、５００～１０００質量部とすることが最も好ましい。反応温度は、常圧下では２０～１００℃とすることが好ましく、加圧条件下では１００～１５０℃で反応させることが好ましい。反応時間は、反応温度に達してから０．１～５時間とすることが好ましく、１～５時間とすることがより好ましく、２～４時間とすることがさらに好ましい。

[0037] ポリアミドを重合する際、重合速度向上の点から、触媒を用いることが好ましい。触媒としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸またはそれらの塩が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。触媒の使用量は、全ジカルボン酸成分と全ジアミン成分の合計のモル数に対して、２モル％以下とすることが好ましい。

[0038] また、重合度調整、分解、および着色抑制等の目的で、末端封鎖剤を用いてもよい。末端封鎖剤としては、モノカルボン酸、モノアミンが挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、酢酸、ラウリン酸、ステアリン酸、安息香酸が挙げられ、モノアミンとしては、例えば、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。末端封鎖剤の使用量は、全ジカルボン酸成分と

全ジアミン成分の合計のモル数に対して、５モル％以下とすることが好ましい。

[0039] 本発明のポリアミドの融点は、耐熱性、機械的特性、ガスバリア性および耐薬品性のさらなる向上、特にフィルムへのレトルト処理等による白化に関する耐熱性およびアンモニアに対する耐薬品性のさらなる向上の観点から、２００℃以上であることが好ましく、２０５℃以上であることがより好ましく、２１５℃以上であることがさらに好ましく、２２０℃以上であることが特に好ましく、２３０℃以上であることが最も好ましい。ポリアミドの融点の上限値は特に限定されず、当該融点は通常は３００℃以下、特に２６０℃以下である。

[0040] 本発明のポリアミドの数平均分子量は５０００以上であり、耐熱性、機械的特性、ガスバリア性および耐薬品性のさらなる向上の観点から、８０００以上であることが好ましく、８５００以上であることがより好ましい。数平均分子量が５０００未満の場合、得られるポリアミドのフィルム化が困難になるほか、衝撃耐性および機械的特性が不十分となるので好ましくない。なお、数平均分子量は、重合時の温度と時間をコントロールすることにより制御することができる。ポリアミドの数平均分子量の上限値は特に限定されず、当該分子量は通常は２００００以下、特に１００００以下である。

[0041] 本発明において、ポリアミドの吸水率は、長時間保管時の寸法変化の抑制の観点から、１質量％以下であることが好ましく、０．８質量％以下であることがより好ましく、０．５質量％以下であることがさらに好ましい。ポリアミドの吸水率の下限値は特に限定されず、当該吸水率は通常は０．１質量％以上、特に０．３質量％以上である。

[0042] また、本発明において、得られるポリアミドをフィルムとした場合の引張強度は、耐熱性および機械的特性のさらなる向上の観点から、５０ＭＰａ以上であることが好ましく、６０ＭＰａ以上であることがより好ましく、７０ＭＰａ以上であることがさらに好ましい。引張強度の上限値は特に限定されず、当該引張強度は通常は２００ＭＰａ以下、特に１００ＭＰａ以下である

。

また、２３℃かつ相対湿度８０％下での酸素透過係数は、５０００μｍ・ｍＬ／（ｍ²・ｄａｙ・ＭＰａ）以下であることが好ましく、３０００μｍ・ｍＬ／（ｍ²・ｄａｙ・ＭＰａ）以下であることがより好ましい。なお、ガスバリア性が高い場合、酸素透過係数は低くなる。酸素透過係数の下限値は特に限定されず、当該酸素透過係数は通常は１００μｍ・ｍＬ／（ｍ²・ｄａｙ・ＭＰａ）以上、特に１０００μｍ・ｍＬ／（ｍ²・ｄａｙ・ＭＰａ）以上である。

[0043] 本発明のポリアミドには、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、熱安定剤、繊維状補強材、充填材、顔料等の添加剤を加えてもよい。繊維状補強材としては、例えば、ガラス繊維および／または炭素繊維が挙げられ、充填材としては、例えば、タルク、膨潤性粘土鉱物、シリカ、アルミナ、ガラスビーズ、グラファイト、フィラーが挙げられ、顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラックが挙げられる。添加剤は、全ジカルボン酸成分と全ジアミン成分の合計またはポリアミドに対して、２０質量％以下とすることが好ましい。

実施例

[0044] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0045] １．原料

（１）２，５－ビス（アミノメチル）フラン

エタノール中に、ＨＭＦ（２２５質量部）と、水素化ホウ素ナトリウム（９０．０質量部）を連続して添加し、２０℃で１６時間撹拌した。反応終了後、１０％塩酸水溶液をゆっくりと添加してｐＨを７とした。その後、４０℃で、減圧蒸留により溶剤を蒸発させ、エタノールから白色固体を再結晶化させ、２，５－ビス（ヒドロキシメチル）フランを得た。

得られた２，５－ビス（ヒドロキシメチル）フラン（２１５質量部）を、ピリジン（３４７質量部）に溶解し、それを、－２０～０℃の塩化チオニル

（５８０質量部）の酢酸エチル溶液に１時間かけて滴下した。その後、室温に昇温し、石油エーテルを添加し、さらに氷冷水を加えた。有機相を、１０％炭酸カリウム水溶液を用いて洗浄し、乾燥させ、その後、減圧蒸留により溶剤を蒸発させ、２，５－ビス（クロロメチル）フランを得た。

得られた２，５－ビス（クロロメチル）フラン（１６２質量部）と、アジ化ナトリウム（１９２質量部）を、ジメチルスルホキシドに添加し、５０℃で１６時間撹拌した。反応終了後、氷冷水と石油エーテルを用いて有機相を抽出し、乾燥させ、減圧濃縮し、２，５－ビス（アジドメチル）フランを得た。

得られた２，５－ビス（アジドメチル）フラン（１５８質量部）と、Ｒａｎｅｙニッケル（６８．０質量部）を、メタノールに添加し、１気圧の水素下、室温で４０時間撹拌した。反応終了後、反応物を濾過し、濾液を濃縮し、２，５－ビス（アミノメチル）フランを得た。

[0046] （２）２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン

メタノール中に、ＨＭＦと、Ｒａｎｅｙニッケル（ＨＭＦに対して１．５当量）を添加し、５．７６気圧の水素圧力下、６０℃で２０時間攪拌した。反応終了後、濾過と蒸留を繰り返すことにより精製し、２，５－ビス（ヒドロキシメチル）テトラヒドロフランを得た。

得られた２，５－ビス（ヒドロキシメチル）テトラヒドロフラン（１１９質量部）と、トリエチルアミン（４５５質量部）を、０℃のジクロロメタンに添加し、さらに、メタンスルホニルクロリド（３０８質量部）を滴下し、０℃で１時間攪拌した。その後、氷冷水を添加し、有機相を分離した。有機相を、１ｍｏｌ／Ｌ塩酸で洗浄した後、さらに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、（テトラヒドロフラン－２，５－ジイル）ビス（メチレン）ジメタンスルホネートを得た。

得られた（テトラヒドロフラン－２，５－ジイル）ビス（メチレン）ジメタンスルホネート（２３７質量部）と、アジ化ナトリウム（２７０質量部）を、ジメチルスルホキシドに添加し、９５℃で一晩撹拌した。反応終了後、

氷冷水に添加し、酢酸エチルで３回抽出した。有機相を、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて洗浄した。その後、濃縮して２，５－ビス（アジドメチル）テトラヒドロフランを得た。

得られた２，５－ビス（アジドメチル）テトラヒドロフラン（１６７質量部）と、１０質量％炭素担持パラジウム（１０．８質量部）を、メタノールに添加し、１気圧の水素圧力下、室温で一晩撹拌した。反応終了後、反応物を濾過し、濾液を真空下で濃縮し、２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランを得た。

得られた２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランを、ＮＭＲにより、重水素化メタノールを用いて分析したところ、シス／トランス異性体比は９０／１０であった。

[0047] ２．分析方法

（１）樹脂組成

高分解能核磁気共鳴装置（日本電子社製ＥＣＡ５００　ＮＭＲ）を用いて、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析することにより、それぞれの共重合成分のピーク強度から樹脂組成を求めた（分解能：５００ＭＨｚ、溶媒：トリフルオロ酢酸－ｄ／重水＝９９／１（体積比）、温度：２５℃）。

[0048] （２）数平均分子量

ポリアミド７～８ｍｇをヘキサフルオロイソプロパノール５ｍＬに溶解後、０．４５μｍフィルターで濾過したサンプルを、東ソー社製ゲル浸透クロマトグラフ（ＧＰＣ）を用いて、以下の条件で測定した。

検出器：東ソー社製　示差屈折率検出器ＲＩ－８０２０

カラム：東ソー社製　ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＨＲ－Ｈ

溶離液：トリフルオロ酢酸ナトリウムを１０ｍＭ含有するヘキサフルオロイソプロパノール

流速：０．４ｍＬ／分

測定温度：４０℃

標準試料：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製　ポリメチル

メタクリレート　Ｅａｓｉ　Ｖｉａｌ　ＰＭ（登録商標）

[0049]（３）融点

パーキンエルマー社製示差走査型熱量計ＤＳＣ－７を用いて、常温から３００℃まで２０℃／分で昇温した後、５分間保持後、５００℃／分で２５℃まで降温し、５分間保持後、３００℃まで２０℃／分で昇温した。２回目の昇温時に得られた曲線の融解に由来するピークの頂点を融点とした。

[0050]（４）吸水率

ポリアミドを十分に乾燥した後、射出成形機（東芝機械社製ＥＣ－１００型）を用いて成形し、長さ１２５ｍｍ×幅１２ｍｍ×厚み０．８ｍｍの試験片を作製した。なお、シリンダ温度は「ポリアミドの融点＋２０」℃、金型温度は１００℃とした。

得られた試験片を、２５℃の水中に２４時間静置し、静置前の試験片の質量の値を基準として、下記式により吸水率を算出した。

[0051][数1]

$$\text{吸水率}\ (\%) = (\text{静置後の試験片の質量}) / (\text{静置前の試験片の質量}) \times 100$$

[0052]（５）引張強度

ポリアミドを十分に乾燥した後、熱プレス機（林機械製作所社製）を用いてプレスした。その後、冷却し、厚み１５０μｍのフィルムを得た。なお、熱プレス機のプレス板温度は、「ポリアミドの融点＋２０」℃に設定した。

得られたフィルムから、長さ１５０ｍｍ×幅１０ｍｍの試験フィルムを切り抜き、その試験フィルムを用いて、ＪＩＳ　Ｋ－７１２７に準拠して、ｍｏｄｅｌ－２０２０（ＩＮＴＥＳＣＯ社製）で測定した。使用セルは１００ＯＮ、試験速度は５０ｍｍ／分、チャック間隔は１００ｍｍとした。

[0053]（６）酸素透過係数

（５）で得られたフィルムから、長さ１００ｍｍ×幅１００ｍｍの試験フィルムを切り抜き、その試験フィルムを用いて、ＭＯＣＯＮ社製の酸素透過率測定装置ＯＸＴＲＡＮ２／２１で、酸素透過量を測定した。測定は、２３℃、相対湿度８０％の条件下２４時間以上おこない、一定値になったところ

の値を酸素透過量とした。

酸素透過係数は、次式により求めた。

[0054] [数2]

$$\text{酸素透過係数}\ [\mu m \cdot mL/(m^2 \cdot day \cdot MPa)] = \text{酸素透過量}\ [mL/(m^2 \cdot day \cdot MPa)] \times \text{厚み}(\mu m)$$

[0055] （７）衝撃耐性

ポリアミドを十分に乾燥した後、ブロー成形によりボトル（容量：３００ｍＬ、ブロー比：３倍、胴部平均肉厚：０．７ｍｍ）を成形した。成形温度は、「ポリアミドの融点＋２０」℃に設定した。

得られたボトルを水で満たし、キャップにより密閉した後、１ｍの高さからコンクリートフロアに落下させてひび割れや凹み等の変化の有無を観察した。

〔評価基準〕

○：変化がなかった。

×：変化があった。

[0056] （８）耐薬品性

ポリアミドを十分に乾燥した後、射出成形により試験片（面積：６０ｍｍ×６０ｍｍ、厚さ：１．０ｍｍ）を成形した。成形温度は、「ポリアミドの融点＋２０」℃に設定した。

得られた試験片を２０℃で試験液に７日間浸せきし、浸せき前後の引張強度の低下率を求めた。

〔評価基準〕

◎：０．５％未満

○：０．５％以上２％未満

□：２％以上５％未満

×：５％以上

[0057] 実施例１

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に

、２，５－ビス（アミノメチル）フラン２４．５質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｆ６塩）を得た。

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液に、メタキシリレンジアミン２６．４質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｍ６塩）を得た。

得られたＦ６塩１９．６質量部、Ｍ６塩２０．４質量部とデカリン４０．０質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、１８０℃で１２時間加熱撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0058] 実施例２

表１の記載の樹脂組成になるように、用いるＦ６塩とＭ６塩の比率を変更する以外は、実施例１と同様の操作をおこなって、ポリアミドを得た。Ｆ６塩とＭ６塩との合計量１００質量部に対するデカリンの量は１００質量部であった。

[0059] 実施例３

表１の記載の樹脂組成になるように、用いるＦ６塩とＭ６塩の比率を変更する以外は、実施例１と同様の操作をおこなって、ポリアミドを得た。Ｆ６塩とＭ６塩との合計量１００質量部に対するデカリンの量は１００質量部であった。

[0060] 実施例４

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に、２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン２４．９質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（ＴＦ６塩）を得た。

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液に、

メタキシリレンジアミン２６．４質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｍ６塩）を得た。

得られたＴＦ６塩１９．７質量部、Ｍ６塩２０．３質量部とデカリン４０．０質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、１８０℃で１２時間加熱撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0061] 実施例５

表１の記載の樹脂組成になるように、用いるＴＦ６塩とＭ６塩の比率を変更する以外は、実施例４と同様の操作をおこなって、ポリアミドを得た。ＴＦ６塩とＭ６塩との合計量１００質量部に対するデカリンの量は１００質量部であった。

[0062] 実施例６

表１の記載の樹脂組成になるように、用いるＴＦ６塩とＭ６塩の比率を変更する以外は、実施例４と同様の操作をおこなって、ポリアミドを得た。ＴＦ６塩とＭ６塩との合計量１００質量部に対するデカリンの量は１００質量部であった。

[0063] 実施例７

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に、２，５－ビス（アミノメチル）フラン１９．６質量部とメタキシリレンジアミン５．３１質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩を得た。

得られたアンモニウム塩３９．５質量部とデカリン４０．０質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、１８０℃で１２時間加熱撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄し

た後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0064] 実施例８

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に、２，５－ビス（アミノメチル）フラン２４．５質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｆ６塩）を得た。

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液に、１，４－シクロヘキサンジアミン２２．２質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｃ６塩）を得た。

得られたＦ６塩３１．３質量部、Ｃ６塩７．５５質量部とデカリン４０．０質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、１８０℃で１２時間加熱撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0065] 実施例９

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に、２，５－ビス（アミノメチル）フラン２４．５質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｆ６塩）を得た。

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液に、１，１０－デカンジアミン３３．４質量部を添加し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｄ６塩）を得た。

得られたＦ６塩３１．３質量部、Ｄ６塩９．２４質量部とデカリン４０．０質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、１８０℃で１２時間加熱撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄し

た後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0066] 実施例１０

コハク酸２２．９質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に、２，５－ビス（アミノメチル）フラン２４．５質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｆ４塩）を得た。

コハク酸２２．９質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液に、メタキシリレンジアミン２６．４質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｍ４塩）を得た。

得られたＦ４塩２８．１質量部、Ｍ４塩７．３７質量部とデカリン４０．０質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、１８０℃で１２時間加熱撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0067] 実施例１１

セバシン酸３９．２質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に、２，５－ビス（アミノメチル）フラン２４．５質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｆ１０塩）を得た。

セバシン酸３９．２質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液に、メタキシリレンジアミン２６．４質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｍ１０塩）を得た。

得られたＦ１０塩３７．８質量部、Ｍ１０塩９．８２質量部とデカリン４０質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、１８０℃で１２時間加熱撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄し

た後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0068] 比較例１

表１の記載の樹脂組成になるように、用いるＦ６塩とＭ６塩の比率を変更する以外は、実施例１と同様の操作をおこなって、ポリアミドを得た。Ｆ６塩とＭ６塩との合計量１００質量部に対するデカリンの量は１００質量部であった。

[0069] 比較例２

重合温度を２３０℃に変更したこと、およびデカリンを用いなかったこと以外は、実施例１と同様の操作をおこなって、ポリアミドを得た。

そして、得られたポリアミド樹脂をストランド状に押出し、切断し、ペレットを得た。

[0070] 比較例３

表１の記載の樹脂組成になるように、用いるＴＦ６塩とＭ６塩の比率を変更する以外は、実施例４と同様の操作をおこなって、ポリアミドを得た。ＴＦ６塩とＭ６塩との合計量１００質量部に対するデカリンの量は１００質量部であった。

[0071] 比較例４

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に、２，５－ビス（アミノメチル）フラン２４．５質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｆ６塩）を得た。

得られたＦ６塩３９．２質量部とデカリン４０．０質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、１８０℃で１２時間加熱撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0072] 比較例５

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に

、２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン２４．９質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（ＴＦ６塩）を得た。

得られたＴＦ６塩３９．４質量部とデカリン４０．０質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、１８０℃で１２時間加熱撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0073] 比較例６

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中にメタキシリレンジアミン２６．４質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩（Ｍ６塩）を得た。

得られたＭ６塩４０．７質量部とデカリン４０．０質量部を撹拌羽根、ヒーター、窒素導入口、排出口が備わった重合装置に導入し、窒素流通下、２００℃で１２時間撹拌した。

反応溶液の冷却後、固形分をろ別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥し（５０℃×１２時間）、ポリアミドを得た。

[0074] 比較例７

アジピン酸２８．４質量部をエタノール４００質量部に溶解した溶液中に、２，５－ビス（アミノメチル）フラン１２．２質量部とメタキシリレンジアミン１３．２質量部を滴下し、２５℃、常圧下で３時間撹拌した。得られた析出物をろ別した後、減圧乾燥器にて乾燥し、対応するアンモニウム塩を得た。

得られたアンモニウム塩３９．９質量部を、撹拌羽根、ヒーター、窒素流入口、排出口が備わった重合装置に投入し、窒素流通下、２３０℃で１２時間加熱撹拌した。

そして、得られたポリアミド樹脂をストランド状に押出し、切断し、ペレ

ットを得た。

[0075] 比較例８

デカリンを用いなかったこと以外は、実施例２と同様の操作をおこなって、ポリアミドを得た。

そして、得られたポリアミド樹脂をストランド状に押出し、切断し、ペレットを得た。

[0076] 表１に、実施例および比較例で得られたポリアミドの製造条件、樹脂組成および特性値を示す。

[0077]

[表1]

			実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
樹脂組成（モル比）	ジアミン成分	BAMF	50	80	20	-	-	-	80	80	80	80	80
		BAMTHF	-	-	-	50	80	20	-	-	-	-	-
		MXDA	50	20	80	50	20	80	20	-	-	20	20
		CDA	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
		DDA	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
	ジカルボン酸成分	ADA	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
		SUA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
		SEA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
物性	数平均分子量		8900	8700	8500	8700	8600	8800	6000	8300	8700	8400	8200
	塩の融点	℃	148 188	148 188	148 188	135 188	135 188	135 188	168	148 178	148 189	160 193	140 175
	ポリアミドの融点	℃	221	236	216	207	210	205	203	212	229	240	201
	吸水率	%	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.8	0.6	0.5	0.5	0.6
	引張強度	MPa	68	66	73	66	67	68	55	58	60	63	61
	酸素透過係数	μm・mL／（m^2・day・MPa）	2400	2400	2800	4600	4600	4800	5200	4500	4600	3300	3500
	衝撃耐性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐薬品性	アンモニア水（10%）	○	○	○	□	□	□	□	○	○	○	○
		エチルアルコール	○	◎	○	○	○	□	□	○	○	◎	○

BAMF：2,5-ビス（アミノメチル）フラン、BAMTHF：2,5-ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン、MXDA：メタキシリレンジアミン、CDA：1,4-シクロヘキサンジアミン、DDA：1,10-デカンジアミン

ADA：アジピン酸、SUA：コハク酸、SEA：セバシン酸

樹脂組成の欄において、「-」は使用されなかったことを示す。物性の欄において、「-」は測定できなかったことを示す。

[0078] [表2]

			比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂組成（モル比）	ジアミン成分	BAMF	90	50	–	100	–	–	50	80
		BAMTHF	–	–	90	–	100	–	–	–
		MXDA	10	50	10	–	–	100	50	20
		CDA	–	–	–	–	–	–	–	–
		DDA	–	–	–	–	–	–	–	–
	ジカルボン酸成分	ADA	100	100	100	100	100	100	100	100
		SUA	–	–	–	–	–	–	–	–
		SEA	–	–	–	–	–	–	–	–
物性	数平均分子量		8500	4000	8700	8800	8700	9200	3800	3900
	塩の融点	℃	148 188	148 188	135 188	148	135	188	148 188	148 188
	ポリアミドの融点	℃	245	190	240	250	215	240	188	189
	吸水率	%	0.5	–	0.5	0.5	0.6	0.6	–	–
	引張強度	MPa	40	–	38	36	37	80	–	–
	酸素透過係数	$\mu m \cdot mL/(m^2 \cdot day \cdot MPa)$	–	–	–	–	–	7100	–	–
	衝撃耐性	–	×	–	×	×	×	○	–	–
	耐薬品性	アンモニア水（10%）	○	–	□	○	□	×	–	–
		エチルアルコール	◎	–	○	◎	○	□	–	–

BAMF：2,5-ビス(アミノメチル)フラン、BAMTHF：2,5-ビス(アミノメチル)テトラヒドロフラン、MXDA：メタキシリレンジアミン、CDA：1,4-シクロヘキサンジアミン、DDA：1,10-デカンジアミン
ADA：アジピン酸、SUA：コハク酸、SEA：セバシン酸
樹脂組成の欄において、「–」は使用されなかったことを示す。物性の欄において、「–」は測定できなかったことを示す。

[0079] 実施例１～１１のポリアミドは、ジアミン成分において、２，５－ビス（アミノメチル）フランおよび／または２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランを特定量用いたため、融点が２００℃以上であった。また、得られるフィルムの引張強度が５０ＭＰａ以上、酸素透過係数が５０００μｍ・ｍＬ／（m^2・ｄａｙ・ＭＰａ以下であるとともに、当該ポリアミドは衝撃耐性及び耐薬品性に優れていた。

[0080] 比較例１および３～５のポリアミドは、ジアミン成分の２，５－ビス（アミノメチル）フランまたは２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランの含有量が多かったため、得られるフィルムの引張強度および衝撃耐性が低かった。また、酸素透過係数は、測定中にフィルムが破れ、測定することができなかった。

[0081] 比較例２および７～８のポリアミドは、分子量が低かったため、機械的特性が低く、溶融成形サンプルが得られなかった。

[0082] 比較例６のポリアミドは、ジアミン成分の２，５－ビス（アミノメチル）フランまたは２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフランの含有量が少なかったため、得られるフィルムの酸素透過係数が５０００μｍ・ｍＬ／（m^2・ｄａｙ・ＭＰａ）を超えていた。当該ポリアミドは耐薬品性が低かった。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明のポリアミドは、射出成形、押出成形、ブロー成形等公知の成形方法により、各種成形品に加工することができる。

[0084] 本発明のポリアミド成形品は、自動車部品、電気・電子部品、日用品として好適に用いることができる。

[0085] 自動車部品としては、例えば、シフトレバー、ギアボックス等の台座に用いるベースプレート、エンジンカバーが挙げられる。

[0086] 電気・電子部品としては、例えば、コネクタ、ＬＥＤリフレクタ、スイッチ、センサー、ソケット、コンデンサー、ジャック、ヒューズホルダー、リレー、コイルボビン、抵抗器、ＩＣやＬＥＤのハウジングが挙げられる。

[0087] 日用品としては、ボトル容器（特に飲料用ボトル容器）が挙げられる。

[0088] また、本発明のポリアミドは公知の製膜方法または紡糸方法により、フィルム、シート、繊維に加工することができる。

[0089] フィルムおよびシートは、例えば、スピーカー振動板、フィルムコンデンサ、絶縁フィルム、食品包装フィルムとして用いることができる。

[0090] 繊維は、例えば、エアーバッグ基布、フィルターとして用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] ジカルボン酸成分とジアミン成分とからなる数平均分子量５０００以上のポリアミドであって、ジアミン成分が２，５－ビス（アミノメチル）フランおよび／または２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン（Ａ）をジアミン成分全量に対して１５～８５モル％含有することを特徴とするポリアミド。

[請求項2] ジアミン成分が、さらにキシリレンジアミン（Ｂ）を含有することを特徴とする請求項１に記載のポリアミド。

[請求項3] ジアミン成分中のキシリレンジアミン（Ｂ）の含有量がジアミン成分全量に対して１５～８５モル％であることを特徴とする請求項２に記載のポリアミド。

[請求項4] キシリレンジアミン（Ｂ）がメタキシリレンジアミンであることを特徴とする請求項２または３に記載のポリアミド。

[請求項5] ジカルボン酸成分が脂肪族ジカルボン酸を含有することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のポリアミド。

[請求項6] ジカルボン酸成分中の脂肪族ジカルボン酸の含有量がジカルボン酸成分全量に対して５０モル％以上であることを特徴とする請求項５に記載のポリアミド。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載のポリアミドからなるフィルム。

[請求項8] 請求項１～６のいずれかに記載のポリアミドからなるボトル容器。

[請求項9] ジカルボン酸成分およびジアミン成分の塩を作製し、溶媒中、該塩の融点以上、「得られるポリアミドの融点－２０℃」以下の温度で重合する数平均分子量５０００以上のポリアミドの製造方法であって、ジアミン成分が２，５－ビス（アミノメチル）フランおよび／または２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン（Ａ）をジアミン成分全量に対して１５～８５モル％含有することを特徴とするポリアミドの製造方法。

[請求項10] 「得られるポリアミドの融点」が１５０～２４５℃であることを特

徴とする請求項９に記載のポリアミドの製造方法。

[請求項11] 溶媒が前記温度以上の沸点を有することを特徴とする請求項９または１０に記載のポリアミドの製造方法。

[請求項12] 溶媒が脂環族炭化水素化合物であることを特徴とする請求項９～１１のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

[請求項13] 溶媒の量が前記塩１００質量部に対して３０～３００質量部であることを特徴とする請求項９～１２のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

[請求項14] ポリアミドがジカルボン酸成分またはジアミン成分の少なくとも一方の成分として構造の異なる２種以上のモノマーを含有する場合、前記塩を、ジカルボン酸成分とジアミン成分との組み合わせが異なる２種以上で作製し、該塩のうち最も低い融点を有する塩の融点以上、「得られるポリアミドの融点－２０℃」以下の温度で重合することを特徴とする請求項９～１３のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/043800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G69/26(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08G69/00-69/50, C08J5/18

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-524953 A (RHODIA OPERATIONS) 25 September 2014, claims, paragraphs [0037], [0047], [0056], [0091], [0092], [0100] & US 2014/0135449 A1, claims, paragraphs [0043], [0054], [0067], [0106], [0107], [0116] & WO 2013/007585 A1 & EP 2729516 A1 & CN 103703054 A & KR 10-2014-0025558 A	1-8 9-14

☒ 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
"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
30 January 2018	13 February 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/043800

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-514150 A (DU PONT) 18 May 2015, whole specification & US 2015/0044927 A1, whole specification & WO 2013/149180 A1 & EP 2831145 A1 & CA 2868286 A1 & CN 104245793 A & KR 10-2015-0002703 A	1-14
P, A	JP 2017-101179 A (UNITIKA LTD.) 08 June 2017, whole specification (Family: none)	1-14
P, A	JP 2017-101180 A (UNITIKA LTD.) 08 June 2017, whole specification (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４３８００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G69/26(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G69/00-69/50, C08J5/18

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X A	JP 2014-524953 A (ロディア　オペレーションズ) 2014.09.25, [特許請求の範囲], [0037], [0047], [0056], [0091]-[0092], [0100] & US 2014/0135449 A1, [特許請求の範囲], [0043], [0054], [0067], [0106]-[0107], [0116] & WO 2013/007585 A1 & EP 2729516 A1 & CN 103703054 A & KR 10-2014-0025558 A	１－８ ９－１４

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．０１．２０１８	１３．０２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　６１９１
横山　法緒

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2015-514150 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2015.05.18, [明細書全体] & US 2015/0044927 A1, [明細書全体] & WO 2013/149180 A1 & EP 2831145 A1 & CA 2868286 A1 & CN 104245793 A & KR 10-2015-0002703 A	１－１４
Ｐ，Ａ	JP 2017-101179 A (ユニチカ株式会社) 2017.06.08, [明細書全体] (ファミリーなし)	１－１４
Ｐ，Ａ	JP 2017-101180 A (ユニチカ株式会社) 2017.06.08, [明細書全体] (ファミリーなし)	１－１４