

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6521633号
(P6521633)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int.CI.

C08G 69/28 (2006.01)

F 1

C08G 69/28

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2014-545638 (P2014-545638)
 (86) (22) 出願日 平成25年10月22日 (2013.10.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/078626
 (87) 国際公開番号 WO2014/073373
 (87) 国際公開日 平成26年5月15日 (2014.5.15)
 審査請求日 平成28年9月1日 (2016.9.1)
 審判番号 不服2018-4380 (P2018-4380/J1)
 審判請求日 平成30年4月2日 (2018.4.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-246252 (P2012-246252)
 (32) 優先日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 宗安 邦明
 新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内
 (72) 発明者 木村 優也
 新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内
 (72) 発明者 篠原 克巳
 新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリアミドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアミン成分として少なくとも40モル%のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、ジカルボン酸成分とを回分式反応槽により重縮合して、融点が255以上、285以下の中のポリアミドを製造する方法において、融点以上の温度に加熱されて溶融状態に保たれているジカルボン酸成分に0.1 MPaG以上の加圧下で反応混合物の溶融状態を維持しつつジアミン成分を滴下するに際し、反応混合物のモル比(ジアミン成分/ジカルボン酸成分)が0.8に到達するまで反応混合物の温度を255以下に維持し、滴下終了時の反応混合物の温度を前記ポリアミドの融点以上とすることを特徴とするポリアミドの製造方法。

【請求項 2】

混合キシリレンジアミンが、パラキシリレンジアミンおよびメタキシリレンジアミンからなることを特徴とする請求項1に記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 3】

ジカルボン酸成分がアジピン酸またはセバシン酸を少なくとも70モル%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 4】

ジカルボン酸成分がアジピン酸を少なくとも70モル%含有し、ジアミン成分が40モル%以上50モル%以下のパラキシリレンジアミンと50モル%以上60モル%以下のメタキシリレンジアミンとを含む混合キシリレンジアミンである、またはジカルボン酸成分

がセバシン酸を少なくとも 70 モル% 含有し、ジアミン成分が 70 モル% 以上 95 モル% 以下のパラキシリレンジアミンと 5 モル% 以上 30 モル% 以下のメタキシリレンジアミンとを含む混合キシリレンジアミンである、請求項 3 に記載のポリアミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジカルボン酸成分とパラキシリレンジアミンを含むジアミン成分とを回分式反応槽により重縮合して、融点が 255 以上 のポリアミドを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、ジカルボン酸とジアミンとを直接混合し、常圧下で重縮合反応を行うに当たり、反応開始温度をジカルボン酸の融点以上とし、原料混合物を含む反応系を実質的に均一溶融状態に保ち得るように昇温しつつ反応を進行させ、反応率が 95 % に達する以前に反応系の温度を生成する共重合ポリアミドの融点より 30 低い温度以上に昇温し、系内が流動性を失うことなく、均一系で反応が進行するように反応温度を制御して共重合ポリアミドを製造する方法が開示されている。しかしながら、制御されるべき反応系の温度上限については、ポリアミドの融点より 50 を超えない温度としか示されておらず、反応工程における反応系の具体的な上限温度については開示されていない。

【0003】

また、特許文献 2 には、メタキシリレンジアミン成分を 70 モル% 以上含有するジカルボン酸とジアミンとを直接混合し、常圧下で重縮合反応を行うに当たり、ジアミン成分とジカルボン酸成分とのモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）で 0.900 ~ 0.990 の範囲の量でジアミン成分の一部を連続的に溶融ジカルボン酸成分中へ滴下し、その間に反応混合物を目的とするポリアミドの融点を 5 以上超えない温度まで連続的に昇温する方法が開示されている。しかしながら、ジアミン成分としてパラキシリレンジアミンを 30 モル% 以上含む混合キシリレンジアミン成分からなるポリアミドを製造する場合、ジアミン成分を滴下している工程において、反応混合物の温度を目的とするポリアミドの融点を 5 以上超えない温度に維持しても、黄色度の高いポリアミドしか得られず、安定した製品を得ることが出来なかった。

【0004】

また、特許文献 3 には、パラキシリレンジアミンを含むキシリレンジアミンを 70 モル% 以上含むジアミン成分とジカルボン酸成分とを溶媒の非存在下に直接重縮合するポリアミドの製造方法において、ジアミン成分の滴下を加圧条件下にて行う方法が開示されている。しかしながら、反応液温度の上限については、ポリアミドの融点より 35 高い温度以下が好ましいことが示されているが、具体的な温度は開示されておらず、当該温度を超えない温度に維持しても黄色度の高いポリアミドしか得ることが出来なかった。

【0005】

従って、パラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンとジカルボン酸成分を用いて直接重縮合を行う際に、色相の改善されたポリアミドを製造する方法が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特公平 1 - 14925 号公報

【特許文献 2】特開昭 58 - 111829 号公報

【特許文献 3】特開 2010 - 7055 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、パラキシリレンジアミンを含むジアミン成分とジカルボン酸成分とを

10

20

30

40

50

回分式反応槽により重縮合して融点が255以上以上のポリアミドを製造する方法において、色相の改善された品質的に有利なポリアミドを製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討した結果、パラキシリレンジアミンを含むジアミン成分とジカルボン酸成分とを回分式反応槽により重縮合して、融点が255以上のポリアミドを製造する方法において、溶融重合中の反応混合物が特定のモル比に到達するまでの間、反応混合物の温度を特定の温度以下に制御することにより、色相の改善されたポリアミドを製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

10

すなわち本発明は、ジアミン成分としてパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、ジカルボン酸成分とを回分式反応槽により重縮合して、融点が255以上のポリアミドを製造する方法において、融点以上の温度に加熱されて溶融状態に保たれているジカルボン酸成分に0.1 MPa G以上の加圧下で反応混合物の溶融状態を維持しつつジアミン成分を滴下するに際し、反応混合物のモル比(ジアミン成分/ジカルボン酸成分)が0.8に到達するまで反応混合物の温度を255以下に維持し、滴下終了時の反応混合物の温度を前記ポリアミドの融点以上とすることを特徴とするポリアミドの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0010】

20

本発明によれば、パラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、ジカルボン酸成分とを重縮合させて融点が255以上のポリアミドを製造する際に、新たな製造設備を追加することなく、色相が著しく改善されたポリアミドを製造することができる。本発明の方法により製造されるポリアミドは黄色度が著しく低減されていることから、包装容器に加工した際にも黄色味のない容器が得られることから商品価値を著しく高めることができる。成形用途などの着色材を配合して用いる用途においても、原料ポリアミドの黄色味が著しく小さいことにより色調調整が容易となる。よって、本発明の方法により製造したポリアミドの産業上の利用価値は多大なものである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

30

本発明の製造方法で用いるジアミン成分は、実用的な物性から考えて、全ジアミン成分中にパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンを好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上含むジアミンである。ここで、混合キシリレンジアミンは、得られるポリアミドの結晶性や融点の観点から、パラキシリレンジアミンを必須成分として含有し、混合キシリレンジアミン中のパラキシリレンジアミンの含有量は、好ましくは少なくとも25モル%であり、より好ましくは25~95モル%、更に好ましくは30~95モル%である。また、混合キシリレンジアミンは、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンの二成分からなることが好ましい。

更に、他のジアミン成分としては、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノメチル)デカリン、ビス(アミノメチル)トリシクロデカン等の脂環式ジアミン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、パラフェニレンジアミン、ビス(アミノメチル)ナフタレン等の芳香環を有するジアミン等を例示することができる。キシリレンジアミン以外のジアミン成分を用いる場合は、全ジアミン成分中に好ましくは30モル%未満の範囲で使用することができる。

40

50

【0012】

本発明の製造方法で用いるジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸を例示することができ、1種又は2種以上を混合して使用できる。これらの中でもポリアミドの融点、成形加工性、ガスバリア性などの観点からアジピン酸又はセバシン酸が好ましく、アジピン酸が特に好ましい。

全ジカルボン酸成分中の脂肪族ジカルボン酸の含有量は、好ましくは70モル%以上であり、より好ましくは90モル%以上であり、更に好ましくは100モル%である。

更に他のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸等のフタル酸化合物、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等のナフタレンジカルボン酸等を例示することができ、好ましくはテレフタル酸又はイソフタル酸である。

脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸成分を用いる場合は、全ジカルボン酸成分中に好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下の範囲で使用することができる。

【0013】

本発明のポリアミドの製造時には、溶融成形時の加工安定性を高める観点及びポリアミドの着色を抑制する観点、アミド化反応を促進させる触媒としての観点から、リン化合物を添加することができる。リン化合物としては、次亜リン酸、次亜リン酸塩等の次亜リン酸化合物、亜リン酸、亜リン酸塩、亜リン酸エステル等の亜リン酸化合物、リン酸、リン酸塩、リン酸エステル等のリン酸化合物等を使用できる。次亜リン酸塩としては、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸マンガン、次亜リン酸ニッケル、次亜リン酸コバルトなどを例示できる。亜リン酸塩としては、亜リン酸カリウム、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、亜リン酸ニッケル、亜リン酸コバルトなどを例示できる。亜リン酸エステルとしては、亜リン酸メチルエステル、亜リン酸エチルエステル、亜リン酸イソプロピルエステル、亜リン酸ブチルエステル、亜リン酸ヘキシリエステル、亜リン酸イソデシルエステル、亜リン酸デシルエステル、亜リン酸ステアリルエステル、亜リン酸フェニルエステルなどが例示できる。リン酸塩としては、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸マンガン、リン酸ニッケル、リン酸コバルトなどを例示できる。リン酸エステルとしては、リン酸メチルエステル、リン酸エチルエステル、リン酸イソプロピルエステル、リン酸ブチルエステル、リン酸ヘキシリエステル、リン酸イソデシルエステル、リン酸デシルエステル、リン酸ステアリルエステル、リン酸フェニルエステルなどが例示できる。これらのリン化合物は単独、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのリン化合物の添加方法は、ポリアミドの原料であるジアミン成分、もしくはジカルボン酸成分に添加する方法、重縮合反応中、反応混合物に添加する方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ポリアミドにリン化合物を添加することで、ポリアミドの着色を抑制する効果が期待される反面、ポリアミドのゲル化を招いたり、ポリアミドからなる成形品（フィルム、中空容器等）の透明性を低下させたりすることがあることから、リン化合物の添加は極力少なくすることが望ましい。本発明の製造方法を用いることにより、リン化合物を使用せずに色相が良好なポリアミドを得ることができるが、リン化合物を添加する場合、リン化合物の添加量はポリアミド中のリン原子濃度換算で1~500ppmであり、好ましくは1~350ppm、より好ましくは1~150ppmであり、特に好ましくは5~100ppmである。

【0014】

本発明におけるポリアミドの製造は、溶媒の非存在下で行われることが好ましい。「溶

10

20

30

40

50

媒の非存在下」とは、溶媒が全く存在しない条件、および本発明の効果に影響を及ぼさない程度の少量の溶媒が存在する条件を意味する。

【0015】

本発明で用いる回分式反応槽は特に制限はなく、重合装置として用いることができる構造を有するものであれば良いが、分縮器および攪拌装置を具備し、耐圧設計されたものを使用することが望ましい。更に、ジアミン成分およびジカルボン酸成分の留出を抑制する為に、伝熱面の温度を制御可能である分縮器が具備されていることが望ましい。

【0016】

本発明では所望のモノマー/モル比を有するポリアミドを得る為、仕込みのモル比は任意に選択される。仕込みのモル比の調整方法は、例えば溶融状態にあるジカルボン酸成分を質量計量器で計量し、反応槽に供給した後、貯槽に入ったジアミン成分を質量計量器で計量しつつ、ジアミン成分を反応系に供給する方法が例示できる。また、予め重量を計量したジカルボン酸成分を粉体にて反応槽に投入し、反応槽にて加熱溶融した後、ジアミン成分を反応系に供給する方法も例示できる。本発明においてジアミン成分およびジカルボン酸成分を計量する場合、ロードセル、天秤等の質量計量器が利用可能である。

10

【0017】

反応槽に、粉体または溶融状態にてジカルボン酸成分を仕込み、次いで反応槽内の圧力を0.1 MPaG以上に圧力をまで加圧する。加圧は窒素等の不活性ガスや水蒸気により行うことができる。圧力は、使用するジアミン成分およびジカルボン酸成分によって異なるが、0.1～0.4 MPaGの範囲から選定することが好ましい。ポリアミドの酸化着色を避ける目的から反応槽へジカルボン酸成分を仕込む前に、反応槽内を予め窒素等の不活性ガスで十分に置換することが望ましい。さらに、粉体で投入されたジカルボン酸成分を溶融する場合は、不活性ガスの雰囲気下で行うことが望ましい。ジカルボン酸成分は反応槽内でその融点以上に加熱されて溶融状態にしても、反応槽とは異なる専用の溶融槽でその融点以上に加熱されて溶融状態にした後に溶融状態で反応槽に仕込まれても、いずれの方法でも構わない。反応槽の利用効率を高める観点から、専用の溶融槽の利用が好ましい。

20

【0018】

融点以上の温度に加熱されて溶融状態に保たれているジカルボン酸成分を攪拌しながら、0.1 MPaG以上の加圧下でジアミン成分を滴下する。ジアミン成分は溶融状態のジカルボン酸成分中へ連続的もしくは間欠的に添加される。この添加の間に反応混合物の温度を逐次昇温させることにより反応混合物の溶融状態を維持する。反応混合物の融点は適宜DSC等で測定することにより確認できる。反応混合物の温度は、反応液（溶融状態に維持されている反応混合物）の温度を装置内に挿入された側温抵抗体や熱電対により測定することで確認できる。反応混合物の温度は、反応混合物の融点以上の温度、かつ反応混合物の融点より20高い温度以下の範囲に制御することが好ましいが、ジアミン成分滴下中の反応混合物のモル比（ジアミン成分/ジカルボン酸成分）が0.8に到達するまでは、反応混合物の温度を255以下に維持するように制御しなければならない。前記モル比が0.8に到達するまでに反応混合物の温度を255より高い温度にすると、得られるポリアミドの色相が悪化して黄色度が高くなり、特に反応槽からポリアミドを抜き出している途中で色相が悪化してしまうなどの現象が認められる。前記モル比が0.8に到達するまで反応混合物の温度を255以下に維持することにより、得られるポリアミドの色相に顕著な改善効果が認められる。この効果は、ジアミン成分としてパラキシリレンジアミンを含有する時に顕著に発現する。

30

【0019】

反応混合物のモル比（ジアミン成分/ジカルボン酸成分）が0.8に到達した後、反応混合物のモル比（ジアミン成分/ジカルボン酸成分）が好ましくは0.9～1.1、より好ましくは0.95～1.05、更に好ましくは0.97～1.03に到達するまでジアミン成分の滴下を行い、滴下終了時における反応混合物の温度はポリアミドの融点以上の温度とする。ジアミン成分を滴下終了後、反応系全体が均一な流動状態を維持しつつ、ジ

40

50

アミン成分の滴下終了時の圧力で 5 分間以上 3 時間以下保持することが好ましく、10 分間以上 1 時間以下保持することがより好ましい。

【0020】

本発明は、目的とするポリアミドの融点が 255 以上の場合に利用できる。融点が 255 未満のポリアミドを製造する場合には、反応混合物の温度を 255 以上に上げることなく溶融状態を維持できるため、必然的に 255 以下にて製造することが可能である。これに対して、融点が 255 以上のポリアミドを製造する場合には、ジアミン成分の滴下が終了するまでに、ポリアミドの融点よりも高い温度である 255 を超える温度まで昇温する必要がある。この際、反応混合物のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）が 0.8 に到達するまでの間、反応混合物の温度を 255 以下の範囲に維持することで、得られるポリアミドの色相の改善、ならびに反応槽からポリアミドを抜き出す工程での色相悪化を抑制できる。

10

【0021】

反応槽中の反応混合物が溶融した反応液を均一状態に保つため、反応混合物の温度をその時点での反応混合物の融点以上にする必要がある。それと同時にジアミン成分滴下中の反応混合物のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）が 0.8 に到達するまでの間、反応混合物の温度を 255 以下にも維持する必要もあるため、前記モル比が 0.8 に到達するまでの間の反応混合物の融点の上限は、実質的に 255 となる。

【0022】

本発明において製造するポリアミドの融点は 255 以上であり、256 以上であることが好ましく、257 以上であることがより好ましい。このようなポリアミドとしては、例えば、ジカルボン酸成分としてアジピン酸を主成分とする場合、更にはアジピン酸を全ジカルボン酸成分中好ましくは 70 モル% 以上、より好ましくは 90 モル% 以上であり、更に好ましくは 100 モル% 含有する場合には、ジアミン成分として、パラキシリレンジアミンを 25 モル% から 50 モル% の範囲にて含むメタキシリレンジアミンとの混合キシリレンジアミン（パラキシリレンジアミン / メタキシリレンジアミン = 25 / 75 ~ 50 / 50 (モル比)）を用いて重縮合したポリアミドを例示することができる。また例えば、ジカルボン酸成分としてセバシン酸を主成分とする場合、更にはセバシン酸を全ジカルボン酸成分中好ましくは 70 モル% 以上、より好ましくは 90 モル% 以上であり、更に好ましくは 100 モル% 含有する場合には、ジアミン成分として、パラキシリレンジアミンを 70 モル% から 95 モル% の範囲にて含むメタキシリレンジアミンとの混合キシリレンジアミン（パラキシリレンジアミン / メタキシリレンジアミン = 70 / 30 ~ 95 / 5 (モル比)）を用いて重縮合したポリアミドを例示することができる。なお、ジカルボン酸成分における「主成分」とは、ジカルボン酸成分全体に対して、アジピン酸又はセバシン酸から選ばれる特定の成分が 50 モル% より大きく、100 モル% 以下の範囲であることを意味する。

20

本発明において製造するポリアミドの融点は、その上限温度に特に制限は無いが、ジアミン成分滴下中の反応混合物のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）が 0.8 に到達するまでの間、反応混合物の温度を 255 以下にも維持する観点から、285 以下であることが好ましく、280 以下であることがより好ましい。

30

【0023】

本発明でいう融点とは示差走査熱量計 (DSC) の測定等で観測される結晶融解熱に起因する吸熱ピーク温度を指し、反応混合物の融点は DSC 等で測定することにより確認できる。

40

【0024】

ジアミン成分を連続的に滴下する場合、その滴下速度は、重縮合反応で発生する縮合水による発泡を抑制できる速度が選定され、ジアミン成分の滴下に要する時間が 30 分以上、かつ 4 時間以内であることが好ましく、より好ましくは 60 分以上、かつ 2 時間以内である。非常に短い時間で滴下した場合、多量に発生する縮合水による発泡によって液面が上昇し、反応槽側面や攪拌翼等にポリマーが付着するため好ましくない。

50

【0025】

反応の進行と共に生成する縮合水は、分縮器、さらに冷却器を通して反応系外に留去される。ここで、分縮器内部でのアミド化反応を抑制する観点から、分縮器の蒸気側出口温度は155以下に制御されていることが好ましく、155以下であって、水の飽和水蒸気温度以上、かつ水の飽和水蒸気温度より5高い温度以下の範囲の温度に制御されていることがより好ましい。縮合水と共に蒸発するジアミン成分、ジカルボン酸成分は、分縮器で縮合水と分離され、反応槽に再度戻される。分縮器の蒸気側出口温度が水の露点より非常に高い場合には、ジアミン成分の反応系外への大量の留出が避けがたく、モル比の制御が難しくなる。好適な分縮器の蒸気側出口温度を達成する為に分縮器の運転条件を適宜選定することが望ましい。例えば、反応槽内の圧力が0.3MPaGの場合、分縮器の蒸気側出口温度は好ましくは143～148に調整される。

10

【0026】

ジアミン成分を滴下終了後、反応槽内の圧力を好ましくは0.1～1.0MPa/時の低下速度で大気圧以下まで低下させる。その際、減圧状態、好ましくは80kPa以下まで低下させ、気相部分に存在する水蒸気を反応系外に留去し、重合度を更に高めることが好ましい。反応槽内の圧力を低下させる過程で、生成したポリアミドの発泡が抑制される圧力低下速度が選択される。反応槽の規模や圧力にもよるが、0.1～1.0MPa/時の範囲で圧力を低下させることが好ましい。1.0MPa/時より速く圧力を低下させると、発泡により液面が上昇し、反応槽側面や攪拌翼等にポリマーが付着するおそれがある。また、0.1MPa/時より遅く低下させると、ポリアミドの熱履歴増加に伴う黄変および生産性の低下等の不都合を招くおそれがある。上記圧力低下速度は、0.3～0.6MPa/時の範囲であることが好ましく、0.4～0.5MPa/時の範囲であることがより好ましい。

20

【0027】

前記圧力低下後、得られたポリアミドを反応槽から排出する際には、通常反応槽を加圧して行う。この場合、窒素等の不活性ガスを用いることが好ましい。ポリアミドを反応槽から排出するのに要する時間は、熱劣化をなるべく抑制する観点からなるべく短い方が好ましいが、一方で排出速度を速くすると排出装置が大きくなる。以上の観点から、ポリアミドを反応槽から排出するのに要する時間は、好ましくは10～80分、より好ましくは30～60分である。

30

【0028】

本発明によって得られたポリアミドを原料に用いて固相重合を行い、さらに重合を進めて、より高分子量のポリアミドを製造することができる。また、本発明によって得られたポリアミドを溶融状態で連続式重合機に供給して、重合をさらに進めて、より高分子量のポリアミドを製造することができる。

【実施例】

【0029】

以下に実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例および比較例によって何ら限定されるものではない。なお、各分析方法は以下の通りである。

40

【0030】

(1) 末端アミノ基濃度

ポリアミド0.3～0.5gを精秤し、フェノール／エタノール=4/1(容量比)混合溶液30mLに20～30で攪拌溶解した。完全に溶解した後、攪拌しつつN/100(0.01mol/L)塩酸で中和滴定して求めた。

【0031】

(2) 末端カルボキシル基濃度

ポリアミド0.3～0.5gを精秤し、ベンジルアルコール30mLに窒素気流下160～180で攪拌溶解した。完全に溶解した後、窒素気流下80以下まで冷却し、攪拌しつつメタノールを10mL加え、N/100(0.01mol/L)水酸化ナトリウ

50

ム水溶液で中和滴定して求めた。

【0032】

(3) 数平均分子量

末端アミノ基および末端カルボキシル基の滴定定量値から次式により求めた。

$$\text{数平均分子量} = 2 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$$

($[\text{NH}_2]$ は末端アミノ基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)、 $[\text{COOH}]$ は末端カルボキシル基濃度 ($\mu\text{eq/g}$) を表す。)

【0033】

(4) 黄色度 (YI)

ポリアミドペレットの黄色度は、色差計 (日本電色工業(株)製、ZE2000型) を用い、JIS-K7103に従い測定した。 10

【0034】

(5) 融点

(株)島津製作所製DSC (DSC-50型) を用い、昇温速度10 /分、窒素気流下 (窒素流量: 50 ml/min) で測定した。

【0035】

実施例1

温度調整されたオイルが流通する分縮器、全縮器、攪拌機、窒素ガス導入管およびジアミンの滴下口を備えたジャケット付き50リットルのステンレス製の反応槽に、精秤したアジピン酸 (純度: 99.85 wt%) 15.000 kg を粉体で仕込み、十分窒素置換した。300 のオイルをジャケットに流して昇温を開始し、攪拌しつつアジピン酸を溶融させ均一な流動状態にした。その間、反応槽内に窒素の供給を開始し、反応槽内の圧力を0.3 MPaGまで加圧した。190まで加熱したところで、溶融したアジピン酸を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン70モル%とパラキシリレンジアミン30モル%含有する混合キシリレンジアミン (純度: 99.95 wt%) 13.909 kg を2時間かけて滴下した。この間、ジアミン成分滴下中、反応混合物中のモル比 (ジアミン成分 / ジカルボン酸成分) が0.8に到達するまでの間、250を上限として溶融状態に維持されているように反応混合物温度を昇温した。その後、ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物の温度が265になるように加熱を調節した。ジアミン成分の滴下中の反応槽の圧力を0.3 MPaG、分縮器の出口側蒸気温度を144~147に制御し、留出する蒸気は冷却器を通して凝縮させ、反応系外に除いた。ジアミン成分の滴下終了後、引き続き反応混合物を攪拌しながら昇温し、20分間反応槽の圧力を0.3 MPaGで保持した。ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物のモル比 (ジアミン成分 / ジカルボン酸成分) は1.0であった。更に80 kPaAまで0.6 MPa / 時の速度で圧力を低下させ、80 kPaAで7分間保持した。最終的な反応混合物の温度は268であった。その後、窒素で加圧して反応槽下部のノズルからストランド状にて取り出し、水冷した後ペレット形状に切断し、40分かけて非晶状態にあるポリアミドを得た。得られたポリアミドの融点は258、数平均分子量は16000であった。表1に示したように、得られたポリアミドペレットの抜出し開始時の黄色度 (YI) は-5であり、黄色味が全く認められない色相の良好なポリアミドであった。さらに、抜出し開始から20分後のペレットのYIは-5、抜出し開始から40分後のペレットのYIは-4であり、経時的なYIの上昇もほとんど認められなかった。 20 30 40

【0036】

実施例2

ジアミン成分滴下中の反応混合物中のモル比 (ジアミン成分 / ジカルボン酸成分) が0.8に到達するまでの間、253を上限として溶融状態に維持されている反応混合物温度を昇温した以外は、実施例1と同様に実施した。得られたポリアミドの融点は258、数平均分子量は16000であった。得られたポリアミドペレットの黄色度 (YI) は、表1に示したように、抜出し開始時: -6、20分後: -5、40分後: -5であり、経時的なYIの上昇もほとんど認められず、色相の良好なポリアミドが得られた。 50

【0037】

実施例3

ジアミン成分滴下中の反応混合物中のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）が 0.8 に到達するまでの間、255 を上限として溶融状態に維持されている反応混合物温度を昇温した以外は、実施例1と同様に実施した。得られたポリアミドの融点は 258 、数平均分子量は 16000 であった。得られたポリアミドペレットの黄色度（YI）は、表1に示したように、抜出し開始時：-6、20分後：-6、40分後：-4 であり、経時的なYIの上昇もほとんど認められず、色相の良好なポリアミドが得られた。

【0038】

実施例4

ジアミン成分として、メタキシリレンジアミン 60 モル% とパラキシリレンジアミン 40 モル% を含有する混合キシリレンジアミン（純度：99.95 wt%）を用いて、ジアミン成分滴下中の反応混合物中のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）が 0.8 に到達するまでの間、255 を上限として溶融状態に維持されている反応混合物温度を昇温した後、ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物の温度が 269 になるように加熱を調節し、最終的な反応混合物の温度が 270 であった以外は、実施例1と同様に実施した。ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）は 1.0 であった。得られたポリアミドの融点は 269 、数平均分子量は 16000 であった。得られたポリアミドペレットの黄色度（YI）は、表1に示したように、抜出し開始時：-4、20分後：-4、40分後：-3 であり、経時的なYIの上昇もほとんど認められなかった。

【0039】

実施例5

ジカルボン酸成分として、セバシン酸（純度：99.85 wt%）14.000 kg をジアミン成分としてメタキシリレンジアミン 25 モル% とパラキシリレンジアミン 75 モル% 含有する混合キシリレンジアミン（純度：99.95 wt%）9.428 kg を用いて、ジアミン成分滴下中の反応混合物中のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）が 0.8 に到達するまでの間、255 を上限として溶融状態に維持されている反応混合物温度を昇温した後、ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物の温度が 265 になるように加熱を調節し、最終的な反応混合物の温度が 273 であった以外は、実施例1と同様に実施した。ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）は 1.0 であった。得られたポリアミドの融点は 262 、数平均分子量は 16000 であった。得られたポリアミドペレットの黄色度（YI）は、表1に示したように、抜出し開始時：-2、20分後：-2、40分後：-1 であり、経時的なYIの上昇もほとんど認められなかった。

【0040】

比較例1

ジアミン成分滴下中の反応混合物中のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）が 0.8 に到達するまでの間、258 を上限として溶融状態に維持されている反応混合物温度を昇温した以外は、実施例1と同様に実施した。反応混合物の温度が 255 を超えた時の前記モル比は 0.6 であった。得られたポリアミドの融点は 258 、数平均分子量は 16000 であった。得られたポリアミドペレットの黄色度（YI）は、表2に示したように、抜出し開始時：-4、20分後：-2、40分後：+4 であり、YIの悪化が認められるとともに、経時的なYIの上昇も認められた。

【0041】

比較例2

ジアミン成分滴下中の反応混合物中のモル比（ジアミン成分 / ジカルボン酸成分）が 0.8 に到達するまでの間、261 を上限として溶融状態に維持されている反応混合物温度を昇温した以外は、実施例1と同様に実施した。反応混合物の温度が 255 を超えた時の前記モル比は 0.3 であった。得られたポリアミドの融点は 258 、数平均分子量

10

20

30

40

50

は 16000 であった。得られたポリアミドペレットの黄色度 (Y I) は、表 2 に示したように、抜出し開始時 : -2、20 分後 : +1、40 分後 : +6 であり、Y I の悪化が認められるとともに、経時的な Y I の上昇も認められた。

【0042】

比較例 3

ジアミン成分滴下中の反応混合物中のモル比 (ジアミン成分 / ジカルボン酸成分) が 0.8 に到達するまでの間、258 を上限として溶融状態に維持されている反応混合物温度を昇温した以外は、実施例 4 と同様に実施した。反応混合物の温度が 255 を超えた時の前記モル比は 0.6 であった。得られたポリアミドの融点は 269、数平均分子量は 16000 であった。得られたポリアミドペレットの黄色度 (Y I) は、表 2 に示したように、抜出し開始時 : -3、20 分後 : -1、40 分後 : +5 であり、Y I の悪化が認められるとともに、経時的な Y I の上昇も認められた。

【0043】

【表 1】

	ジアミン成分 混合キシリレンジアミン *1	ジカルボン酸成分	モル比 0.8 に到達するまでの反応混合物の最高到達温度 (°C)	ポリアミド融点 (°C)	Y I 値推移		
					0 分	20 分	40 分
実施例 1	30 / 70	アジピン酸	250	258	-5	-5	-4
実施例 2	30 / 70	アジピン酸	253	258	-6	-5	-5
実施例 3	30 / 70	アジピン酸	255	258	-6	-6	-4
実施例 4	40 / 60	アジピン酸	255	269	-4	-4	-3
実施例 5	75 / 25	セバシン酸	255	262	-2	-2	-1

*1 全ジアミン成分中パラキシリレンジアミン (モル%) / メタキシリレンジアミン (モル%)

【0044】

【表 2】

	ジアミン成分 混合キシリレンジアミン *1	ジカルボン酸成分	モル比 0.8 に到達するまでの反応混合物の最高到達温度 (°C)	ポリアミド融点 (°C)	Y I 値推移		
					0 分	20 分	40 分
比較例 1	30 / 70	アジピン酸	258	258	-4	-2	+4
比較例 2	30 / 70	アジピン酸	261	258	-2	+1	+6
比較例 3	40 / 60	アジピン酸	258	269	-3	-1	+5

*1 全ジアミン成分中パラキシリレンジアミン (モル%) / メタキシリレンジアミン (モル%)

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明の製造方法で得られる色相の改善されたポリアミド樹脂は優れた特性を有し、成形品、フィルム、シート、繊維など幅広い分野に好適に利用される。

フロントページの続き

(72)発明者 栄原 健也

新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内

(72)発明者 黒瀬 英之

新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内

合議体

審判長 岡崎 美穂

審判官 橋本 栄和

審判官 佐藤 健史

(56)参考文献 國際公開第2011/065347 (WO, A1)

特開昭58-1111829 (JP, A)

特開昭57-200420 (JP, A)

特開平8-259691 (JP, A)

特開2010-7055 (JP, A)

特開2009-286896 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G69/00-69/50