

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7683840号
(P7683840)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 G 69/26 (2006.01)	C 0 8 G 69/26
C 0 8 G 69/28 (2006.01)	C 0 8 G 69/28
C 0 8 L 77/06 (2006.01)	C 0 8 L 77/06

請求項の数 14 (全17頁)

(21)出願番号 特願2025-502928(P2025-502928)	(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
(86)(22)出願日 令和6年10月17日(2024.10.17)	(74)代理人 110000109 弁理士法人特許事務所サイクス
(86)国際出願番号 PCT/JP2024/036959	(72)発明者 小林 政之 神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
審査請求日 令和7年1月20日(2025.1.20)	(72)発明者 木村 陸人 神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
(31)優先権主張番号 特願2023-188419(P2023-188419)	審査官 佐藤 貴浩
(32)優先日 令和5年11月2日(2023.11.2)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
早期審査対象出願	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂、樹脂組成物、成形体、ポリアミド樹脂の製造方法、および、成形体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸との共重合体であり、
前記ジアミンの 5 0 モル%以上がキシリレンジアミンであり、
前記ジアミンとジカルボン酸とトリメシン酸の合計 1 0 0 モル%に対し、トリメシン酸が、
0 . 0 1 ~ 5 モル%である、ポリアミド樹脂。

【請求項 2】

前記ジカルボン酸の 5 0 モル%以上が、炭素数 4 ~ 2 0 の , - 直鎖脂肪族ジカルボン酸および/または芳香族ジカルボン酸である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂。

【請求項 3】

前記ジカルボン酸の、 5 ~ 1 0 0 モル%が炭素数 4 ~ 2 0 の , - 直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、 9 5 ~ 0 モル%がイソフタル酸である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂。

【請求項 4】

前記ジカルボン酸の 6 0 ~ 4 0 モル%が炭素数 4 ~ 2 0 の , - 直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、 4 0 ~ 6 0 モル%がイソフタル酸である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂。

【請求項 5】

前記ジカルボン酸の 9 7 ~ 8 0 モル%が炭素数 4 ~ 2 0 の , - 直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、 3 ~ 2 0 モル%がイソフタル酸である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂。

【請求項 6】

前記ジカルボン酸の、 5 ~ 1 0 0 モル%が、アジピン酸、セバシン酸、および、ドデカン

二酸のいずれか 1 種以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂。

【請求項 7】

前記ポリアミド樹脂を熔融温度 250、せん断速度 121.6 s^{-1} に従って測定した熔融粘度が $510 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物から形成された成形体。

10

【請求項 10】

押出成形体である、請求項 9 に記載の成形体。

【請求項 11】

フィルム、繊維、または発泡体である、請求項 9 に記載の成形体。

【請求項 12】

ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸を共重合することを含み、前記ジアミンの 50 モル%以上がキシリレンジアミンであり、前記ジアミンとジカルボン酸とトリメシン酸の合計 100 モル%に対し、トリメシン酸が、0.01 ~ 5 モル%である、ポリアミド樹脂の製造方法。

【請求項 13】

前記ポリアミド樹脂が請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂である、ポリアミド樹脂の製造方法。

20

【請求項 14】

請求項 8 に記載の樹脂組成物を押出成形することを含む、成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド樹脂、樹脂組成物、成形体、ポリアミド樹脂の製造方法、および、成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

ポリアミド樹脂は、その優れた加工性、耐久性、耐熱性、ガスバリア性、耐薬品性等の観点から、各種工業材料として幅広く用いられている。

そのようなポリアミド樹脂としては、古くから、ポリアミド 6 やポリアミド 6 6 に代表される脂肪族ポリアミド樹脂が用いられてきた。さらに、ポリアミド樹脂の原料に芳香族ジカルボン酸および/または芳香族ジアミンを用いた芳香族ポリアミド樹脂も用いられるようになってきている。

例えば、特許文献 1 には、キシリレンジアミンに由来する構成単位を 50 モル%以上含むジアミン構成単位とジカルボン酸構成単位とからなるポリアミド樹脂 (A)、およびトリメシン酸を含むポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリアミド樹脂 (A) 100 質量部に対するトリメシン酸の含有量が 0.001 ~ 2 質量部であるポリアミド樹脂組成物が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2015 - 117316 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記特許文献 1 に記載の樹脂組成物は、メタキシリレンジアミンとセバシン酸から合成

50

されるポリアミド樹脂が、本来的に有する引張弾性率を維持しつつ、韌性に優れる成形体を提供可能なものである。

しかしながら、かかる樹脂組成物は熔融粘度が低く、押出成形等を行う場合に適合できる、異なるポリアミド樹脂ないし樹脂組成物が求められる。

本発明は、かかる課題を解決することを目的とするものであって、熔融粘度が高いポリアミド樹脂、ならびに、樹脂組成物、成形体、ポリアミド樹脂の製造方法、および、成形体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、キシリレンジアミン等のジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸との共重合体とすることにより、上記課題を解決しうることを見出した。具体的には、下記手段により、上記課題は解決された。

< 1 > ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸との共重合体であり、

前記ジアミンの50モル%以上がキシリレンジアミンであり、

前記ジアミンとジカルボン酸とトリメシン酸の合計100モル%に対し、トリメシン酸が、0.01～5モル%である、ポリアミド樹脂。

< 2 > 前記ジカルボン酸の50モル%以上が、炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸および/または芳香族ジカルボン酸である、< 1 >に記載のポリアミド樹脂。

< 3 > 前記ジカルボン酸の、5～100モル%が炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、95～0モル%がイソフタル酸である、< 1 >に記載のポリアミド樹脂。

< 4 > 前記ジカルボン酸の60～40モル%が炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、40～60モル%がイソフタル酸である、< 1 >に記載のポリアミド樹脂。

< 5 > 前記ジカルボン酸の97～80モル%が炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、3～20モル%がイソフタル酸である、< 1 >に記載のポリアミド樹脂。

< 6 > 前記ジカルボン酸の、5～100モル%が、アジピン酸、セバシン酸、および、ドデカン二酸のいずれか1種以上である、< 1 >～< 5 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂。

< 7 > 前記ポリアミド樹脂を熔融温度250、せん断速度121.6 s⁻¹に従って測定した熔融粘度が510 Pa・s以上である、< 1 >～< 6 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂。

< 8 > < 1 >～< 7 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物。

< 9 > < 1 >～< 7 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物から形成された成形体。

< 10 > 押出成形体である、< 9 >に記載の成形体。

< 11 > フィルム、繊維、または発泡体である、< 9 >または< 10 >に記載の成形体。

< 12 > ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸を共重合することを含み、

前記ジアミンの50モル%以上がキシリレンジアミンであり、

前記ジアミンとジカルボン酸とトリメシン酸の合計100モル%に対し、トリメシン酸が、0.01～5モル%である、ポリアミド樹脂の製造方法。

< 13 > 前記ポリアミド樹脂が< 1 >～< 7 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂である、ポリアミド樹脂の製造方法。

< 14 > < 8 >に記載の樹脂組成物を押出成形することを含む、成形体の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明により、熔融粘度が高いポリアミド樹脂、ならびに、樹脂組成物、成形体、ポリアミド樹脂の製造方法、および、成形体の製造方法を提供可能になった。

【発明を実施するための形態】

【0007】

10

20

30

40

50

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という）について詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書において、各種物性値および特性値は、特に述べない限り、23におけるものとする。

本明細書で示す規格で説明される測定方法等が年度によって異なる場合、特に述べない限り、2023年1月1日時点における規格に基づくものとする。

【0008】

本実施形態のポリアミド樹脂は、ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸との共重合体であり、前記ジアミンの50モル%以上がキシリレンジアミンであり、前記ジアミンとジカルボン酸とトリメシン酸の合計100モル%に対し、トリメシン酸が、0.01～5モル%であることを特徴とする。このような構成とすることにより、溶融粘度が高いポリアミド樹脂を提供可能になる。

上記特許文献1について、本発明者が検討を行ったところ、特許文献1では、トリメシン酸と、所定のポリアミド樹脂を溶融混練しているが、この方法では、特許文献1の実施例でも示されているとおり、トリメシン酸は、ポリアミド樹脂と反応しない。このようなポリアミド樹脂とトリメシン酸を含む樹脂組成物においては、トリメシン酸が可塑剤のような役割を果たし、射出成形する際には、優れているが、高い溶融粘度や溶融張力が求められる押出成形には必ずしも適切ではない。

本実施形態においては、ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸とを共重合して、トリメシン酸をポリアミド鎖に取り込んだことにより、溶融張力を高くできたと推測される。すなわち、本実施形態においては、ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸とを共重合しているため、トリメシン酸は、通常、ポリアミド鎖に取り込まれている。また、トリメシン酸は、3つのカルボン酸基を有するが、これらのカルボン酸基はベンゼン環に直結しているため、反応性が必ずしも高いとは言えない。そのため、ジアミンとジカルボン酸とトリメシン酸を重縮合してポリアミド樹脂を合成しようとする、通常、トリメシン酸の3つのカルボン酸基のうち、2つのカルボン酸基がジアミンと反応し、残りの1つのカルボン酸は、ポリアミド鎖中にカルボン酸基として残ると推測される。そして、本実施形態においては、ポリアミド鎖中に残るカルボン酸基が相互作用して、ポリアミド樹脂の流動性が低くなり、溶融粘度が高くなったと推測される。この結果、得られるポリアミド樹脂の溶融張力も向上したと推測される。

【0009】

本実施形態のポリアミド樹脂においては、ジアミンの50モル%以上がキシリレンジアミンであり、60モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることが一層好ましく、94モル%以上であることがより一層好ましく、96モル%以上、98モル%、99モル%以上であってもよく、また、100モル%であってもよい。前記下限値以上とすることにより、各種ガスへのバリア性が向上する傾向にある。

【0010】

キシリレンジアミンは、パラキシリレンジアミンおよび/またはメタキシリレンジアミンが好ましい。前記キシリレンジアミンが0～100モル%のメタキシリレンジアミンと、100～0モル%のパラキシリレンジアミン（ただし、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンの合計が100モル%を超えることはない）を含むことが好ましく、10～100モル%のメタキシリレンジアミンと、90～0モル%のパラキシリレンジアミンを含むことがより好ましく、30～100モル%のメタキシリレンジアミンと、70～0モル%のパラキシリレンジアミンを含むことがさらに好ましく、40～100モル%のメタキシリレンジアミンと、60～0モル%のパラキシリレンジアミンを含むことが一層好ましく、60～100モル%のメタキシリレンジアミンと、40～0モル%のパラキ

10

20

30

40

50

シリレンジアミンを含むことがより一層好ましく、80～100モル%のメタキシレンジアミンと、20～0モル%のパラキシレンジアミンを含むことがさらに一層好ましく、95～100モル%のメタキシレンジアミンと、5～0モル%のパラキシレンジアミンを含むことが特に一層好ましい。

本実施形態のポリアミド樹脂を構成するジアミンは、パラキシレンジアミンとメタキシレンジアミンの合計が、ジアミンの好ましくは80モル%以上、より好ましくは85モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、一層好ましくは95モル%以上、より一層好ましくは98モル%以上、さらに一層好ましくは99モル%以上を占めることが好ましい。前記パラキシレンジアミンとメタキシレンジアミンの合計の上限は100モル%である。

【0011】

また、本実施形態のポリアミド樹脂を構成するキシレンジアミン以外のジアミンとしては、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、1種または2種以上を混合して使用できる。

【0012】

本実施形態のポリアミド樹脂においては、ジカルボン酸の種類は特に定めるものではないが、ジカルボン酸の50モル%以上が、炭素数4～20の、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ - 直鎖脂肪族ジカルボン酸および/または芳香族ジカルボン酸であることが好ましく、5～100モル%が炭素数4～20の、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ - 直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、95～0モル%がイソフタル酸であることがより好ましく、85～100モル%が炭素数4～20の、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ - 直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、15～0モル%がイソフタル酸であることがより好ましい(ただし、炭素数4～20の、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ - 直鎖脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸の合計が100モル%を超えることはない)。

【0013】

より具体的には、前記ジカルボン酸が炭素数4～20の、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ - 直鎖脂肪族ジカルボン酸である場合、炭素数4～14の、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ - 直鎖脂肪族ジカルボン酸であることが好ましく、アジピン酸、セバシン酸、および、ドデカン二酸のいずれか1種以上であることがより好ましく、アジピン酸および/またはセバシン酸であることがさらに好ましく、アジピン酸であることが一層好ましい。

【0014】

本実施形態のポリアミド樹脂における、ジカルボン酸の第一の実施形態は、ジカルボン酸の好ましくは50モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、一層好ましくは95モル%以上、より一層好ましくは98モル%以上、さらに一層好ましくは99モル%以上が炭素数4～20の、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ - 直鎖脂肪族ジカルボン酸である。特に、ジカルボン酸の第一の実施形態においては、炭素数4～20の、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ - 直鎖脂肪族ジカルボン酸がアジピン酸であることが好ましい。

【0015】

ジカルボン酸が第一の実施形態である場合のポリアミド樹脂の融点は、210℃以上であることが好ましく、220℃以上であることがより好ましく、また、236℃以下であることが好ましく、235℃以下であることがより好ましい。

【0016】

10

20

30

40

50

ジカルボン酸が第一の実施形態である場合のポリアミド樹脂のガラス転移温度は、86以上であることが好ましく、87以上であることがより好ましく、また、100以下であることが好ましく、95以下であることがより好ましく、90以下であることがさらに好ましい。

ジカルボン酸が第一の実施形態である場合のポリアミド樹脂の融点、および、ガラス転移温度は後述する実施例の記載に従って測定される（ジカルボン酸が第二の実施形態である場合のポリアミド樹脂、ジカルボン酸が第三の実施形態である場合のポリアミド樹脂についても同じ）。

【0017】

ジカルボン酸が第一の実施形態である場合のポリアミド樹脂は、熔融温度250、せん断速度 121.6 s^{-1} に従って測定した熔融粘度が $510 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $550 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがさらに好ましく、 $700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが一層好ましく、 $750 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより一層好ましく、 $800 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがさらに一層好ましく、また、 $1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。

10

【0018】

ジカルボン酸が第一の実施形態である場合のポリアミド樹脂は、熔融温度250、せん断速度 1216 s^{-1} に従って測定した熔融粘度 $240 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $260 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがさらに好ましく、また、 $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $450 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがさらに好ましく、 $350 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが一層好ましい。

20

ジカルボン酸が第一の実施形態である場合のポリアミド樹脂のせん断速度は、後述する実施例の記載に従って測定される（ジカルボン酸が第二の実施形態である場合のポリアミド樹脂、ジカルボン酸が第三の実施形態である場合のポリアミド樹脂についても同じ）。

【0019】

本実施形態のポリアミド樹脂における、ジカルボン酸の第二の実施形態は、95～40モル%が炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、5～60モル%がイソフタル酸であることが好ましく、60～40モル%が炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、40～60モル%がイソフタル酸であることがより好ましく、60～43モル%が炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、40～57モル%がイソフタル酸であることがさらに好ましい。

30

【0020】

ジカルボン酸が第二の実施形態である場合のポリアミド樹脂は、明確な融点を有さない非晶性樹脂であることが好ましい。

【0021】

ジカルボン酸が第二の実施形態である場合のポリアミド樹脂のガラス転移温度は、125超であることが好ましく、126以上であることがより好ましく、また、135以下であることが好ましく、132以下であることがより好ましく、130以下であることがさらに好ましい。

40

【0022】

ジカルボン酸が第二の実施形態である場合のポリアミド樹脂は、熔融温度250、せん断速度 121.6 s^{-1} に従って測定した熔融粘度 $125 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 超であることが好ましく、 $126 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、また、 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがさらに好ましく、 $150 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが一層好ましい。

【0023】

ジカルボン酸が第二の実施形態である場合のポリアミド樹脂は、熔融温度250、せん断速度 1216 s^{-1} に従って測定した熔融粘度が $1720 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが

50

好ましく、 $1730 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $1735 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがさらに好ましく、また、 $2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1900 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $1800 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0024】

本実施形態のポリアミド樹脂における、ジカルボン酸の第三の実施形態は、 $97 \sim 80$ モル%が炭素数 $4 \sim 20$ の、 α -直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、 $3 \sim 20$ モル%がイソフタル酸であることが好ましく、 $97 \sim 85$ モル%が炭素数 $4 \sim 20$ の、 β -直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、 $3 \sim 15$ モル%がイソフタル酸であることがより好ましく、 $97 \sim 90$ モル%が炭素数 $4 \sim 20$ の、 α -直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、 $3 \sim 10$ モル%がイソフタル酸であることがさらに好ましく、 $96 \sim 92$ モル%が炭素数 $4 \sim 20$ の、 β -直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、 $4 \sim 8$ モル%がイソフタル酸であることが一層好ましい。

10

【0025】

ジカルボン酸が第三の実施形態である場合のポリアミド樹脂の融点は、 220 以上であることが好ましく、 225 以上であることがより好ましく、また、 229 以下であることが好ましく、 228 以下であることがより好ましい。

【0026】

ジカルボン酸が第三の実施形態である場合のポリアミド樹脂のガラス転移温度は、 92 超であることが好ましく、 93 以上であることがより好ましく、また、 100 以下であることが好ましく、 95 以下であることがより好ましい。

20

【0027】

ジカルボン酸が第三の実施形態である場合のポリアミド樹脂は、熔融温度 250 、せん断速度 121.6 s^{-1} に従って測定した熔融粘度が $650 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $730 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがさらに好ましく、また、 $2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1900 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $1800 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0028】

ジカルボン酸が第三の実施形態である場合のポリアミド樹脂は、熔融温度 250 、せん断速度 1216 s^{-1} に従って測定した熔融粘度 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $260 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、また、 $700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $650 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。

30

【0029】

上記以外のジカルボン酸としては、テレフタル酸、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といったナフタレンジカルボン酸の異性体等を例示することができ、 1 種または 2 種以上を混合して使用できる。

40

本実施形態のポリアミド樹脂は、テレフタル酸を実質的に含まないことが好ましい。実質的に含まないとは、テレフタル酸の割合が、ポリアミド樹脂を構成するジカルボン酸の 3 質量%未満であることを意味し、 1 質量%未満であることが好ましい。

【0030】

本実施形態のポリアミド樹脂は、ジアミンとジカルボン酸と共に、トリメシン酸を共重合しており、前記ジアミンとジカルボン酸とトリメシン酸の合計 100 モル%に対し、トリメシン酸が、 $0.01 \sim 5$ モル%である。このように少量のトリメシン酸を用いることにより、熔融粘度が高いポリアミド樹脂が得られる。

前記トリメシン酸の割合は、 0.03 モル%以上であることが好ましく、 0.05 モル

50

%以上であることがより好ましく、0.1モル%以上であることがさらに好ましく、0.2モル%以上であることが一層好ましく、また、4モル%以下であることが好ましく、3.5モル%以下であることがより好ましく、3モル%以下であることがさらに好ましく、2モル%以下であることが一層好ましく、1.5モル%以下であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、溶解張力がより向上する傾向にある。また、前記上限値以下とすることにより、成形時の加工性がより向上する傾向にある。

【0031】

なお、本実施形態のポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を主成分として構成されるが、これら以外の構成単位を完全に排除するものではなく、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸類由来の構成単位を含んでいてもよいことは言うまでもない。ここで主成分とは、本実施形態のポリアミド樹脂を構成する構成単位のうち、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の合計数が全構成単位のうち最も多いことをいう。本実施形態のポリアミド樹脂における、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位とトリメシン酸由来の構成単位の合計は、全構成単位の90質量%以上を占めることが好ましく、95質量%以上を占めることがより好ましく、97質量%以上を占めることがさらに好ましく、99質量%以上を占めることが一層好ましい。

【0032】

本実施形態のポリアミド樹脂は、バイオマス原料を用いて製造されたポリアミド樹脂（バイオマスポリアミド樹脂）であることも好ましい。バイオマスポリアミド樹脂とすることにより、環境負荷の低減を図ることができる。

本実施形態のポリアミド樹脂において、バイオマス原料としては、バイオアジピン酸を用いることができる。また、マスバランス認証（ISCC PLUS）されたアジピン酸を用いることもできる。マスバランス認証とは、工場や生産設備ごとに再生可能な原料やバイオ原料がどの程度使用され、どの程度製品が生産や出荷されたかを定量化し、品質と合わせて保証されたものであることを意味する。

【0033】

本実施形態のポリアミド樹脂は、数平均分子量（ M_n ）の下限が、6,000以上であることが好ましく、8,000以上であることがより好ましく、10,000以上であることがさらに好ましく、また、100,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましい。このような範囲であると、耐熱性、弾性率、寸法安定性、成形加工性がより良好となる。

【0034】

本実施形態のポリアミド樹脂は、重量平均分子量（ M_w ）の下限が、10,000以上であることが好ましく、30,000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く、また、140,000以下が好ましく、120,000以下がより好ましい。このような範囲であると、耐熱性、弾性率、寸法安定性、成形加工性がより良好となる。

ポリアミド樹脂の数平均分子量および重量平均分子量は後述する実施例の記載に従って測定される。

本実施形態のポリアミド樹脂は、明確な融点を有する結晶性樹脂であっても、明確な融点を示さない非晶性樹脂であってもよいが、結晶性樹脂であることが好ましい。結晶性樹脂であることにより、高い耐薬品性を有することができる。

【0035】

本実施形態のポリアミド樹脂の製造方法は、ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸を共重合することを含み、前記ジアミンの50モル%以上がキシリレンジアミンであり、前記ジアミンとジカルボン酸とトリメシン酸の合計100モル%に対し、トリメシン酸が、0.01~5モル%であることが好ましい。本実施形態の製造方法で製造されるポリアミド樹脂は、上述の本実施形態のポリアミド樹脂であることが好ましい。

【0036】

10

20

30

40

50

本実施形態のポリアミド樹脂は、上記以外の点については、公知の方法で製造でき、好ましくは、触媒としてリン原子含有化合物を用いて溶融重縮合（溶融重合）法、もしくは加圧塩法により製造され、溶融重縮合法により製造されることがさらに好ましい。溶融重縮合法としては、溶融させた原料ジカルボン酸に原料ジアミンを滴下しつつ加圧下で昇温し、縮合水を除きながら重合させる方法が好ましい。加圧塩法としては、原料ジアミンと原料ジカルボン酸から構成される塩を水の存在下で、加圧下で昇温し、加えた水および縮合水を除きながら溶融状態で重合させる方法が好ましい。

また、本実施形態においては、上記ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸の共重合（ポリアミド樹脂）をさらに固相重合してもよい。固相重合することにより、より分子量が大きいポリアミド樹脂が得られる。

【0037】

<樹脂組成物>

本実施形態のポリアミド樹脂は、本実施形態のポリアミド樹脂を含む樹脂組成物（以下、「本実施形態の樹脂組成物」ということがある）、さらには、本実施形態の樹脂組成物から形成された成形体として用いることができる。

本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態のポリアミド樹脂1種または2種以上のみからなってもよいし、他の成分を含んでもよい。

他の成分としては、本実施形態のポリアミド樹脂以外の他のポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂、強化材（充填剤）、耐熱安定剤および耐候安定剤等の酸化防止剤（特に耐熱安定剤）、難燃剤、難燃助剤、離型剤、滴下防止剤、艶消剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤、核剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。これらの添加剤は、それぞれ、1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

これらの詳細は、国際公開第2021/241471号の段落0047～0103に記載の添加剤を配合でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0038】

<樹脂組成物の製造方法>

本実施形態の樹脂組成物の製造方法は、特に定めるものではなく、公知の熱可塑性樹脂組成物の製造方法を広く採用できる。具体的には、各成分を、タンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸押出機、二軸押出機、ニーダーなどで溶融混練することによって樹脂組成物を製造することができる。

【0039】

また、例えば、各成分を予め混合せずに、または、一部の成分のみを予め混合し、フィーダーを用いて押出機に供給して溶融混練して、本実施形態の樹脂組成物を製造することもできる。さらに、例えば、一部の成分を予め混合し押出機に供給して溶融混練することで得られる樹脂組成物をマスターバッチとし、このマスターバッチを再度残りの成分と混合し、溶融混練することによって本実施形態の樹脂組成物を製造することもできる。

【0040】

<成形体>

本実施形態の成形体は、本実施形態のポリアミド樹脂または本実施形態の樹脂組成物から形成される。

成形体を成形する方法としては、特に制限されず、従来公知の成形法を採用でき、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、異形押出法、トランスファー成形法、中空成形法、ガスアシスト中空成形法、ブロー成形法、押出ブロー成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、回転成形法、多層成形法、2色成形法、インサート成形法、サンドイッチ成形法、発泡成形法、加圧成形法、延伸、真空成形等が挙げられ、押出成形法および発泡成形法が好ましく、押出成形法がより好ましい。すなわち、本実施形態の成形体は、溶融粘度、ひいては、溶融張力が高いため、押出成形体が好適である。

本実施形態のポリアミド樹脂ないし本実施形態の樹脂組成物から形成される成形体とし

10

20

30

40

50

ては、中空成形体（ホース、チューブ等）、フィルム（板状、シートを含む）、繊維、発泡体等が例示され、フィルム、繊維、または発泡体であることが好ましい。

発泡体は、ポリアミド樹脂ないし樹脂組成物に発泡剤を配合し、押出した後に発泡剤を発泡させて製造するが、この時にポリアミド樹脂の熔融張力が高いと、発泡剤の発泡に対応してポリアミド樹脂が適切に伸び、良好な発泡体を製造できる。

【0041】

成形体としては、上述の他、パイプ、ギア、カム、各種ハウジング、ローラー、インペラー、ベアリングリテーナー、スプリングホルダー、クラッチパーツ、チェーンテンショナー、タンク、ホイール、コネクタ、スイッチ、センサー、ソケット、コンデンサー、ハードディスク部品、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ハウジング、LEDリフレクタ、インターパイプ、ブローバイチューブ、3Dプリンタ用基材、自動車の内外装部品、エンジンルーム内の部品、冷却系部品、摺動部品、電装部品などの自動車用品、電気部品・電子部品、表面実装型のコネクタ、ソケット、カメラモジュール、電源部品、スイッチ、センサー、コンデンサー座板、ハードディスク部品、リレー、抵抗器、ヒューズホルダー、コイルボビン、ICハウジング等の表面実装部品、フューエルキャップ、燃料タンク、フューエルセンサー・モジュール、フューエルカットオフ・バルブ、キャニスター、燃料配管等の燃料系部品に用いることができる。

10

【実施例】

【0042】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

20

実施例で用いた測定機器等が廃番等により入手困難な場合、他の同等の性能を有する機器を用いて測定することができる。

【0043】

比較例 1

<ポリアミド樹脂の合成>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付反応缶内でアジピン酸 9000g (61.58mol) および酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム・一水和物 (モル比 = 0.9 / 1.0) 13.3g を仕込み、十分窒素置換し、180 にて加熱し熔融した後、内容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン 8388g (メタキシリレンジアミン 61.58mol、三菱ガス化学社製) を、反応容器内の熔融物に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、温度を 240 まで上昇させた。滴下終了後、260 まで昇温し、20 分間継続した。その後、反応系内圧を 0.08MPa まで連続的に減圧し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素ガスにて 0.2MPa の圧力を掛けポリマーを重合槽下部のノズルよりストランドとして取出し、水冷後ペレタイザーにてペレット化することでポリアミド MXD6 を得た。融点、ガラス転移温度、熔融粘度、熔融張力および分子量 (Mn、Mw) について測定した。熔融粘度、熔融張力は、得られたペレットを真空乾燥機で 130、8 時間乾燥した後に、測定を行った。

30

40

【0044】

<融点 (Tm) およびガラス転移温度 (Tg)>

ポリアミド樹脂の融点、および、ガラス転移温度は、示差走査熱量の測定 (DSC) で測定した。DSC の測定は JIS K7121 および K7122 に準じて行った。示差走査熱量計を用い、合成されたポリアミド樹脂を砕いて示差走査熱量計の測定パンに仕込み、窒素雰囲気下にて昇温速度 10 / 分で融点 (想定値) + 20 まで昇温し、昇温が完了した直後に、測定パンを取り出してドライアイスに押し当てて急冷した。その後に測定を行った。測定条件は、昇温速度 10 / 分で、融点 + 20 程度まで昇温して 5 分保持した後、降温速度 - 5 / 分で 100 まで測定を行い、融点 (Tm) およびガラス転移温度 (Tg) を求めた。

50

示差走査熱量計としては、島津製作所社製「DSC-60」を用いた。

融点の単位およびガラス転移温度の単位は、で示した。

【0045】

< 溶融粘度 >

ポリアミド樹脂の溶融粘度は、キャピログラフを用い、ダイとして直径1mm×10mm長さのものを用い、見かけのせん断速度 121.6 s^{-1} 、 1216 s^{-1} 、測定温度250、保持時間6分、ポリアミド樹脂の水分量1000重量ppm以下の条件で測定した。

本実施例では、キャピログラフとして、(株)東洋精機製作所製のキャピログラフ1Dを用いた。

【0046】

< 溶融張力 >

ポリアミド樹脂の溶融粘度は、キャピログラフを用い、ダイとして直径2mm×8mm長さのものを用い、測定温度250、予熱時間6分、ピストンスピード5mm/分とし、引取速度5mm/分の条件で測定した。

本実施例では、キャピログラフとして、(株)東洋精機製作所製のキャピログラフ1Dを用いた。

【0047】

< 重量平均分子量および数平均分子量 >

ポリアミド樹脂の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による標準ポリメチルメタクリレート(PMMA)換算値より求めた。カラムとしては、充填剤として、スチレン系ポリマーを充填したものを2本用い、溶媒にはトリフルオロ酢酸ナトリウム濃度2mmol/Lのヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を用い、樹脂濃度0.02質量%、カラム温度は40、流速0.3mL/分、屈折率検出器(RI)にて測定した。また、検量線は6水準のPMMAをHFIPに溶解させて測定した。

【0048】

実施例1

< ポリアミド樹脂の合成 >

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付反応缶内でアジピン酸9000g(61.58mol)およびトリメシン酸65.0g(0.31mol)、酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム・一水和物(モル比=0.9/1.0)13.4gを仕込み、十分窒素置換し、180にて加熱し溶融した後、内容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン8430g(メタキシリレンジアミン61.89mol、三菱ガス化学社製)を、反応容器内の溶融物に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、温度を240まで上昇させた。滴下終了後、260まで昇温し、20分間継続した。その後、反応系内圧を0.08MPaまで連続的に減圧し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素ガスにて0.2MPaの圧力を掛けポリマーを重合槽下部のノズルよりストランドとして取出し、水冷後ペレタイザーにてペレット化することでポリアミド樹脂を得た。

未反応モノマーからは、トリメシン酸は検出されず、トリメシン酸がポリアミド樹脂に取り込まれていることを確認した。

得られたポリアミド樹脂について、比較例1と同様に評価した。

【0049】

実施例2

< ポリアミド樹脂の合成 >

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付反応缶内でアジピン酸9000g(61.58mol)およびトリメシン酸130.7g(0.62mol)、酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム・一水和物(モル比=0.9/1.0)13.5gを仕込み、十分窒素置換し、180にて加熱し溶融した後、内

10

20

30

40

50

容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン 8473 g (メタキシリレンジアミン 62.21 mol、三菱ガス化学社製) を、反応容器内の溶融物に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、温度を 240 まで上昇させた。滴下終了後、260 まで昇温し、20 分間継続した。その後、反応系内圧を 0.08 MPa まで連続的に減圧し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素ガスにて 0.2 MPa の圧力を掛けポリマーを重合槽下部のノズルよりストランドとして取出し、水冷後ペレタイザーにてペレット化することでポリアミド樹脂を得た。未反応モノマーからは、トリメシン酸は検出されず、トリメシン酸がポリアミド樹脂に取り込まれていることを確認した。

得られたポリアミド樹脂について、比較例 1 と同様に評価した。

【0050】

10

比較例 2

<ポリアミド樹脂の合成>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付反応缶内でアジピン酸 4500 g (30.79 mol) およびイソフタル酸 5116 g (30.79 mol)、酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム・一水和物 (モル比 = 0.9/1.0) 13.8 g を仕込み、十分窒素置換し、190 にて加熱し溶融した後、内容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン 8388 g (メタキシリレンジアミン 61.58 mol、三菱ガス化学社製) を、反応容器内の溶融物に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、温度を 250 まで上昇させた。滴下終了後、270 まで昇温し、20 分間継続した。その後、反応系内圧を 0.08 MPa まで連続的に減圧し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素ガスにて 0.2 MPa の圧力を掛けポリマーを重合槽下部のノズルよりストランドとして取出し、水冷後ペレタイザーにてペレット化することでポリアミド樹脂を得た。

20

得られたポリアミド樹脂について、比較例 1 と同様に評価した。ただし、非晶性ポリアミド樹脂であるため、明確な融点は測定できなかった。

【0051】

実施例 3

<ポリアミド樹脂の合成>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付反応缶内でアジピン酸 4500 g (30.79 mol) およびイソフタル酸 5064 g (30.48 mol) およびトリメシン酸 64.7 g (0.31 mol)、酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム・一水和物 (モル比 = 0.9/1.0) 13.8 g を仕込み、十分窒素置換し、190 にて加熱し溶融した後、内容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン 8388 g (メタキシリレンジアミン 61.58 mol、三菱ガス化学社製) を、反応容器内の溶融物に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、温度を 250 まで上昇させた。滴下終了後、270 まで昇温し、20 分間継続した。その後、反応系内圧を 0.08 MPa まで連続的に減圧し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素ガスにて 0.2 MPa の圧力を掛けポリマーを重合槽下部のノズルよりストランドとして取出し、水冷後ペレタイザーにてペレット化することでポリアミド樹脂を得た。未反応モノマーからは、トリメシン酸は検出されず、トリメシン酸がポリアミド樹脂に取り込まれていることを確認した。

30

40

得られたポリアミド樹脂について、比較例 1 と同様に評価した。ただし、非晶性ポリアミド樹脂であるため、明確な融点は測定できなかった。

【0052】

実施例 4

<ポリアミド樹脂の合成>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付反応缶内でアジピン酸 4500 g (30.79 mol) およびイソフタル酸 5013 g (30.18 mol) およびトリメシン酸 129.4 g (0.62 mol)、酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム・一水和物 (モル比 = 0.9/1.0) 13.7 g を仕込み、

50

十分窒素置換し、190 にて加熱し溶融した後、内容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン8388g（メタキシリレンジアミン61.58mol、三菱ガス化学社製）を、反応容器内の溶融物に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、温度を250 まで上昇させた。滴下終了後、270 まで昇温し、20分間継続した。その後、反応系内圧を0.08MPaまで連続的に減圧し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素ガスにて0.2MPaの圧力を掛けポリマーを重合槽下部のノズルよりストランドとして取出し、水冷後ペレタイザーにてペレット化することでポリアミド樹脂を得た。

未反応モノマーからは、トリメシン酸は検出されず、トリメシン酸がポリアミド樹脂に取り込まれていることを確認した。

得られたポリアミド樹脂について、比較例1と同様に評価した。ただし、非晶性ポリアミド樹脂であるため、明確な融点は測定できなかった。

【0053】

比較例3

<ポリアミド樹脂の合成>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付反応缶内でアジピン酸9000g（61.58mol）およびイソフタル酸653g（3.93mol）、酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム・一水和物（モル比=0.9/1.0）14.2gを仕込み、十分窒素置換し、190 にて加熱し溶融した後、内容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン8923g（メタキシリレンジアミン65.52mol、三菱ガス化学社製）を、反応容器内の溶融物に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、温度を250 まで上昇させた。滴下終了後、270 まで昇温し、20分間継続した。その後、反応系内圧を0.08MPaまで連続的に減圧し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素ガスにて0.2MPaの圧力を掛けポリマーを重合槽下部のノズルよりストランドとして取出し、水冷後ペレタイザーにてペレット化することでポリアミド樹脂を得た。

得られたポリアミド樹脂について、比較例1と同様に評価した。

【0054】

実施例5

<ポリアミド樹脂の合成>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付反応缶内でアジピン酸9000g（61.58mol）およびイソフタル酸599g（3.60mol）およびトリメシン酸68.0g（0.33mol）、酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム・一水和物（モル比=0.9/1.0）14.2gを仕込み、十分窒素置換し、190 にて加熱し溶融した後、内容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン8923g（メタキシリレンジアミン65.52mol、三菱ガス化学社製）を、反応容器内の溶融物に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、温度を250 まで上昇させた。滴下終了後、270 まで昇温し、20分間継続した。その後、反応系内圧を0.08MPaまで連続的に減圧し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素ガスにて0.2MPaの圧力を掛けポリマーを重合槽下部のノズルよりストランドとして取出し、水冷後ペレタイザーにてペレット化することでポリアミド樹脂を得た。

未反応モノマーからは、トリメシン酸は検出されず、トリメシン酸がポリアミド樹脂に取り込まれていることを確認した。

得られたポリアミド樹脂について、比較例1と同様に評価した。

【0055】

実施例6

<ポリアミド樹脂の合成>

攪拌機、分縮器、冷却器、温度計、滴下槽および窒素ガス導入管を備えたジャケット付反応缶内でアジピン酸9000g（61.58mol）およびイソフタル酸544g（3.28mol）およびトリメシン酸138.0g（0.66mol）、酢酸ナトリウム/

10

20

30

40

50

次亜リン酸ナトリウム・一水和物（モル比 = 0.9 / 1.0）14.2 g を仕込み、十分窒素置換し、190 にて加熱し溶融した後、内容物を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン 8923 g（メタキシリレンジアミン 65.52 mol、三菱ガス化学社製）を、反応容器内の溶融物に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、温度を 250 まで上昇させた。滴下終了後、270 まで昇温し、20 分間継続した。その後、反応系内圧を 0.08 MPa まで連続的に減圧し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素ガスにて 0.2 MPa の圧力を掛けポリマーを重合槽下部のノズルよりストランドとして取出し、水冷後ペレタイザーにてペレット化することでポリアミド樹脂を得た。未反応モノマーからは、トリメシン酸は検出されず、トリメシン酸がポリアミド樹脂に取り込まれていることを確認した。

10

得られたポリアミド樹脂について、比較例 1 と同様に評価した。

【0056】

【表 1】

		比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	実施例3
ジカルボン酸(mol%)	アジピン酸	100	99.5	99	50	50
	イソフタル酸				50	49.5
	トリメシン酸		0.5	1		0.5
ジアミン(mol%)	MXDA	100	100	100	100	100

20

融点(°C)		237	235	230	-	-
ガラス転移点(°C)		85	87	88	125	126
溶融粘度(Pa・s)	121.6s ⁻¹	508	807	914	1719	1741
	1216s ⁻¹	230	276	303	518	530
溶融張力(N・m)		8	64	263	21	145
分子量	Mn	27,000	28,000	27,000	17,000	16,000
	Mw	57,000	78,000	94,400	55,000	60,000

30

【表 2】

		実施例4	比較例3	実施例5	実施例6
ジカルボン酸(mol%)	アジピン酸	50	94	94	94
	イソフタル酸	49	6	5.5	5
	トリメシン酸	1		0.5	1
ジアミン(mol%)	MXDA	100	100	100	100

融点(°C)		-	230	228	227
ガラス転移点(°C)		128	92	93	93
溶融粘度(Pa・s)	121.6s ⁻¹	1750	620	760	1600
	1216s ⁻¹	602	246	270	520
溶融張力(N・m)		350	9	70	270
分子量	Mn	15,000	26,000	26,000	29,000
	Mw	64,000	61,000	70,000	90,000

40

【0057】

参考例 1

50

メタキシリレンジアミンとアジピン酸から合成されたポリアミドMXD6（三菱ガス化学社製、S6001）について、比較例1と同様にして、融点、ガラス転移温度および溶解粘度を測定した。

【0058】

参考例2

メタキシリレンジアミンとアジピン酸から合成されたポリアミドMXD6（三菱ガス化学社製、S6001）とトリメシン酸を、表3に示すように、それぞれ秤量し（各成分の単位は質量部である）、タンブラーにてブレンドし、二軸押出機（芝浦機械社製、TEM26SS）の根元から投入し、熔融混練して、樹脂組成物のペレットを作製した。二軸押出機の温度設定は、280とした。

10

樹脂組成物について、比較例1と同様にして、融点、ガラス転移温度および溶解粘度を測定した。

【0059】

参考例3

メタキシリレンジアミンとアジピン酸から合成されたポリアミドMXD6（三菱ガス化学社製、S6001）とトリメシン酸を、表3に示すように、それぞれ秤量し（各成分の単位は質量部である）、タンブラーにてブレンドし、二軸押出機（芝浦機械社製、TEM26SS）の根元から投入し、熔融混練して、樹脂組成物のペレットを作製した。二軸押出機の温度設定は、280とした。

樹脂組成物について、比較例1と同様にして、融点、ガラス転移温度および溶解粘度を測定した。

20

【0060】

【表3】

	参考例1	参考例2	参考例3
ポリアミドMXD6(質量%)	100	99.8	99
トリメシン酸(質量%)	0	0.2	1

融点(°C)	237	237	237
ガラス転移点(°C)	85	85	85
溶解粘度(Pa·s)	121.6s ⁻¹	450	398
	1216s ⁻¹	210	184
		110	69

30

【0061】

上記結果から明らかとなっており、本実施形態のポリアミド樹脂は、溶解粘度が高く、また、溶解張力が高かった（実施例1～6）。これに対し、トリメシン酸を含まない場合（比較例1～3）、溶解粘度が低く、溶解張力も低かった。

また、ポリアミド樹脂にトリメシン酸を配合して、熔融混練した場合（参考例2、参考例3）、トリメシン酸を配合した方が、溶解粘度が低い結果となった。

40

【要約】

ポリアミド樹脂、ならびに、樹脂組成物、成形体、ポリアミド樹脂の製造方法、および、成形体の製造方法の提供。ジアミンと、ジカルボン酸と、トリメシン酸との共重合体であり、ジアミンの50モル%以上がキシリレンジアミンであり、ジアミンとジカルボン酸とトリメシン酸の合計100モル%に対し、トリメシン酸が、0.01～5モル%である、ポリアミド樹脂。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2015-117316(JP,A)
特開平03-281628(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G69/00 - 69/50
C08L1/00 - 101/14