

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-107122

(P2012-107122A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(51) Int.Cl.
C08G 69/28 (2006.01)

F 1
C08G 69/28

テーマコード (参考)
4J001

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2010-256955 (P2010-256955)
(22) 出願日 平成22年11月17日 (2010.11.17)

(71) 出願人 304024430
国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学
石川県能美市旭台一丁目1番地
(71) 出願人 000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号
(74) 代理人 100105809
弁理士 木森 有平
(74) 代理人 100126398
弁理士 浅野 典子
(72) 発明者 金子 達雄
石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学
法人北陸先端科学技術大学院大学内

最終頁に続く

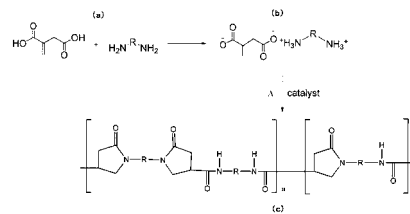
(54) 【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス転移温度TGが高く特性に優れたポリアミドを安定、且つ工業的規模で生産することが可能なポリアミドの製造方法を提供する。

【解決手段】 イタコン酸とジアミン化合物とを極性溶媒中で混合することによりこれらの塩を生成させ、得られた塩を加熱することで重合させポリアミドを合成する。重合に際しては、塩の融点以上の温度に加熱する。イタコン酸としてはバイオ由来のものをを用いることが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

イタコン酸とジアミン化合物とを極性溶媒中で混合することによりこれらの塩を生成させ、得られた塩を加熱することで重合させポリアミド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】

前記塩の融点以上の温度に加熱することを特徴とする請求項 1 記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 3】

前記ジアミン化合物が脂肪族系のジアミン化合物であり、触媒の存在下で前記塩を加熱することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリアミドの製造方法。 10

【請求項 4】

前記触媒がリン酸二水素ナトリウムまたはホウ酸であることを特徴とする請求項 3 記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 5】

前記ジアミン化合物が芳香族系のジアミン化合物であり、触媒を用いることなく得られた塩を加熱することで重合させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 6】

前記イタコン酸はバイオ由来のものであることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項記載のポリアミドの製造方法。 20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリカルボン酸としてイタコン酸を用いたポリアミドの製造方法に関するものであり、いわゆるナイロン塩（ナイロンは商標）の生成を利用した新規なポリアミドの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

エンジニアリングプラスチックの中でも特に優れた性能を備え、例えば耐熱温度が 150 以上である、いわゆるスーパーエンブラは、自動車やエレクトロニクス等の部品材料として欠かせない存在となっている。そして、スーパーエンブラの用途が拡大すればするほど、低炭素化が無視できない状況となってきた。 30

【0003】

例えば、スーパーエンブラの代表例であるポリアミド樹脂は、自動車のエンジン周り等の工業製品に使用されているが、ほとんど全てが石油原料から合成されたものである。したがって、石油資源の枯渇等の問題に対応する方法がないのが実情である。また、石油原料から合成されるポリアミド樹脂の需要拡大は、低炭素化とは相反する方向となる。

【0004】

一方、バイオ由来の原料を用いたバイオベースプラスチックは、バイオ燃料等とは異なり、二酸化炭素の長期固定化が期待される物質系であり、その実用化は前記低炭素化に大いに寄与するものと考えられるが、コストが嵩むことが大きな課題となっている。逆に、コストの嵩む生体分子を用いる場合であっても、スーパーエンブラのような付加価値の高い材料であれば、コスト対効果の点でも満足し得るものとなり、社会的に広く波及できる潜在性を持つことになる。 40

【0005】

このような状況から、バイオ由来の材料によるポリアミドの合成が検討されている（例えば、特許文献 1 や特許文献 2 等を参照）。

【0006】

特許文献1には、微生物のリジン代謝経路上の化合物から派生するジアミンとジカルボン酸を用いたポリアミド樹脂の製造方法が開示されており、曲げ弾性率3～5 GPa、ガラス転移温度TG120～180のポリアミド樹脂が実現されている。

【0007】

一方、特許文献2には、ジカルボン酸としてイタコン酸を用い、これをジアミンと反応させてピロリドン環を有するポリアミドを合成する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-137820号公報

10

【特許文献2】米国特許4,420,608号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、例えば特許文献1に記載される方法では、原料であるジアミンやジカルボン酸を工業規模で安定に供給することは難しく、コスト的に問題が多い。また、ガラス転移温度TG等に関しては、ある程度のレベルのものが得られているが、吸湿性等、他の特性の点で必ずしも満足し得るものが得られていないのが実情である。

【0010】

一方、特許文献2記載の発明では、バイオ由来の材料として、工業的に生産方法が確立されており安定な供給が可能なイタコン酸を用いているので、コスト等の点では有利であり、また、合成されるポリアミドにピロリドン環が導入されるので、吸湿性が低いという利点も有する。ただし、特許文献2に記載される方法で合成されるポリアミドでは、ガラス転移温度TG等、スーパーエンブラとしての特性の点で十分とは言い難い。これは、特許文献2に記載される方法では、原料であるジアミンとジカルボン酸の比率を1:1に制御することが難しく、分子量の高いものを安定に得ることができないことが原因と考えられる。

20

【0011】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、ガラス転移温度TGが高く特性に優れたポリアミドを安定、且つ工業的規模で生産することが可能なポリアミドの製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

前述の目的を達成するために、本発明のポリアミドの製造方法は、イタコン酸とジアミン化合物とを極性溶媒中で混合することによりこれらの塩を生成させ、得られた塩を加熱することで重合させポリアミドとすることを特徴とする。

【0013】

本発明の製造方法によれば、ピロリドン環が導入され、環状アミド構造を有するポリアミドが合成される。環状アミド構造の導入により、例えば吸湿性が低下する等、エンジニアリングプラスチックとしての性能が改善される。また、本発明の方法によれば、いわゆるナイロン塩の状態を経て合成を行っているので、イタコン酸とジアミン化合物の比率がほぼ1:1に制御された状態で合成が行われ、分子量が大きく、ガラス転移温度TGの高いエンジニアリングプラスチックとしての特性に優れたポリアミドが合成される。

40

【0014】

さらに、原料としてバイオ由来のイタコン酸を用いれば、いわゆるバイオプラスチックが実現され、二酸化炭素の長期固定化等において、その意義は大きい。また、バイオ由来のイタコン酸は、工業規模で安定供給が可能であるので、これを用いることで、バイオプラスチックの安定供給及び製造コストの削減が実現される。

【0015】

本願発明は、脂肪族系高分子からなるバイオベースポリマーの分野に、ヘテロ環構造の

50

導入という新しい分子設計を提案するものであり、これまでほとんど研究されていない環状ポリアミドの構造物性相関を明確にすることで、スーパーエンプラの新たな材料設計指針の開発に繋がるものと考えられる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、ガラス転移温度が高く、エンジニアリングプラスチックとしての性能に優れたポリアミドを合成することが可能である。また、イタコン酸としてバイオ由来の材料を用いれば、二酸化炭素の長期固定化等に貢献し得るバイオベースプラスチックを実現することができ、しかも、性能に優れたバイオベースプラスチックを安定且つ安価に供給することが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明における合成スキームを示す図である。

【図2】DSCによるガラス転移温度測定結果の一例を示す特性図である。

【図3】芳香族系ジアミンの種類と合成されるポリアミドの構造を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を適用したポリアミドの製造方法の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0019】

20

本発明は、ポリアミドの合成に関するものであり、ジカルボン酸とジアミン化合物（以下、単にジアミンと称する。）とを1：1で重合（脱水縮合）させ、アミド結合により連結されたポリマー（ポリアミド）を形成する

【0020】

ここで、本発明においては、ジカルボン酸としてイタコン酸を使用する。イタコン酸は、脂肪族ジカルボン酸の1種であり、分子中に1つの二重結合を有する不飽和二塩基性の酸である。また、イタコン酸は、例えばカビの1種（*Aspegillus terreus*）によって生産される有機酸であり、バイオ由来のものが工業的規模で安定、且つ比較的安価に供給されている。

【0021】

30

本発明において、ポリアミドの合成に使用するイタコン酸としては、必ずしもバイオ由来のものでもなくても良いが、バイオ由来のものを用いることで、いわゆるバイオベースエンジニアリングプラスチックを実現することができ、二酸化炭素の長期固定化等の社会的要求に合致する。

【0022】

一方、もう一方の原料であるジアミンとしては、この種のポリアミドの合成に用いられるものであればいずれも使用可能であり、脂肪族系ジアミン、芳香族系ジアミンのいずれであってもよい。具体的に、脂肪族系ジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ノナンジアミン、メチルペンタジアミン等を挙げることができるが、勿論、これに限られるものではない。芳香族系ジアミンとしては、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エーテル等を挙げることができるが、やはりこれに限られるものではない。

40

【0023】

前述のイタコン酸及びジアミンを用いてポリアミドを合成するが、本発明では、図1(a)に示すように、これらイタコン酸とジアミンとを混合し、図1(b)に示すように、これらの塩（いわゆるナイロン塩）を形成する。

【0024】

イタコン酸とジアミンの塩を形成するには、例えば、これらを極性溶媒に溶解し、混合すれば良い。極性溶媒中において、イタコン酸とジアミンがそれぞれイオン化し、これら

50

を混合することで塩が形成される。実際、イタコン酸とジアミンとをエタノール中で混合すると、ナイロン塩の結晶性粉体が生成する。

【0025】

前記ナイロン塩の状態では、イタコン酸とジアミンとは必ず1：1で対応することになる。ナイロン塩を経るポリアミド合成法は、このようにモノマーであるイタコン酸とジアミンとを厳密に1：1で混合する方法であり、その後の重縮合において、前記1：1での混合が特性上、非常に重要になる。

【0026】

イタコン酸とジアミンの塩を形成した後、これを加熱することで重合（脱水縮合）させる。すなわち、生成した塩を取り出し、その脱水温度以上に加熱し攪拌する。ほとんどの場合、脱水温度＝融点である。

10

【0027】

前記脱水縮合に際しては、触媒を使用しても良く、特にジアミンとして脂肪族系ジアミンを使用した場合、触媒を用いることで分子量の大きなポリアミドが合成される。使用する触媒としては、特に制約はなく、例えば、ホウ素やリン酸二水素ナトリウム等を挙げることができる。特に、リン酸二水素ナトリウムは、分子量が大きくガラス転移温度 T_g の高いポリアミドを合成する上で好適である。一方、ジアミンとして芳香族系ジアミンを用いた場合には、触媒は用いなくとも良い。

【0028】

以上の操作により、図1(c)に示すような、ヘテロ環構造が導入された環状ポリアミドが合成される。合成される環状ポリアミドは、ヘテロ環構造部分（ピロリドン環）に水素がないため、吸湿性が低い。ポリアミドにおいては、吸湿性が高いことが問題となっており、前記ヘテロ環構造の導入による吸湿性の低下は、このような問題を解消する上で有効である。

20

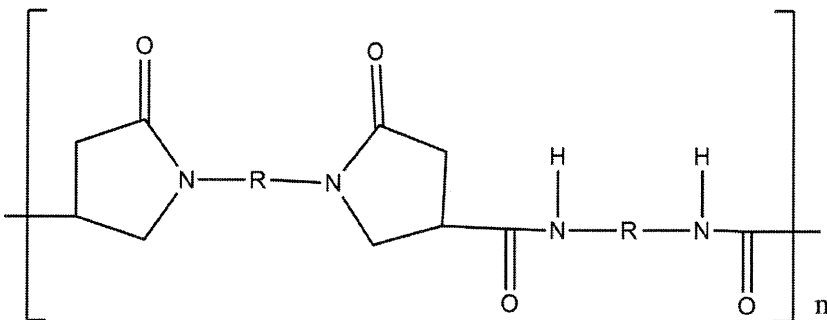
【0029】

なお、合成される環状ポリアミドは、化1に示す結合部分と、化2に示す結合部分とを有する可能性があり、全体としては化3で示す構造を有するものと考えられる。ここで、 $m(\%) = 100\% - n(\%)$ であり、 $m, n = 0\% \sim 100\%$ である。

【0030】

【化1】

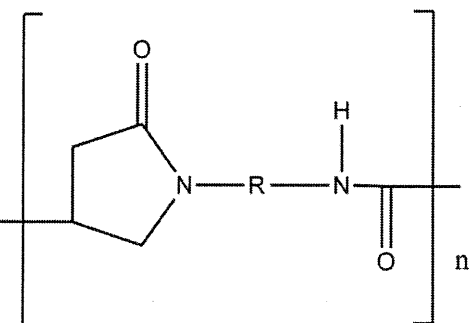
30



【0031】

40

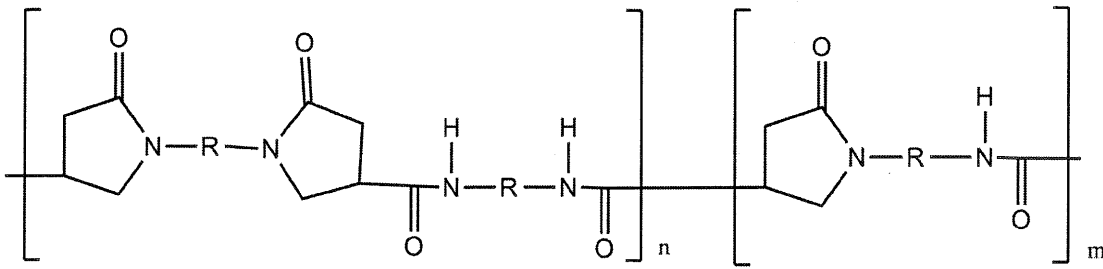
【化2】



50

【0032】

【化3】



10

【0033】

また、合成されるポリアミドは、分子量が大きく、ガラス転移温度 T_g が高いという特徴を有する。例えば、イタコン酸とヘキサメチレンジアミンの重合体のガラス転移温度 T_g は 103 であったが、これは水の沸点を超えるものであり、工業用プラスチックとして使用可能なレベルと言える。さらに、モノマーの種類等によっては、ガラス転移温度 T_g が 250 程度までのポリアミドの合成が可能である。いわゆるスーパーエンブラに要求される耐熱温度は 150 以上であり、したがって本発明方法によれば、スーパーエンブラとしても使用可能なポリアミドの合成が可能である。

【0034】

本発明方法により合成されるポリアミドは、前記特徴を活かし、様々な分野での用途が期待できる。先ず第1に、自動車用途等の工業用プラスチックとしての利用が可能である。第2に、イタコン酸としてバイオ由来の材料を用いれば、一般にポリアミドが使用される部分のバイオプラスチックへの代替を行うことが可能になる。第3に、生分解性が期待できる。ポリアミドのアミド結合は加水分解し得る結合であり、水による加水分解が行われた後に生体由来物質に戻り、生体循環系で利用されるものと考えられる。第4に、環境適応型プラスチック補強材としての用途である。

20

【0035】

以上、本発明を適用したポリアミドの製造方法に係る実施形態について説明してきたが、本発明が前述の実施形態に限定されるものでないことは言うまでもなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

30

【実施例】

【0036】

以下、本発明の具体的な実施例について、実験結果に基づいて詳細に説明する。

【0037】

イタコン酸と脂肪族系ジアミンによるポリアミドの合成

使用した脂肪族系ジアミンは、炭素数 $n = 2$ のジメチレンジアミン、炭素数 $n = 3$ のトリメチレンジアミン、炭素数 $n = 4$ のテトラメチレンジアミン、炭素数 $n = 5$ のペンタメチレンジアミン、炭素数 $n = 6$ のヘキサメチレンジアミンの5種類である。

【0038】

イタコン酸と脂肪族系アミンとをエタノール中で混合した。これにより、白色のナイロン塩の結晶性粉体が生成した。得られたナイロン塩を触媒（リン酸二水素ナトリウムまたはホウ素）の存在下で融点（ペンタメチレンジアミンの場合には 175 ）以上に加熱することで重合（脱水縮合）を行った。表1に、各脂肪族ジアミンのナイロン塩の熱物性を示す。

40

【0039】

【表 1】

ジアミンの炭素数	融点(反応点)	分解温度Td
n=2	225°C	420°C
n=3	170°C	250°C
n=4	175°C	330°C
n=5	175°C	340°C
n=6	176°C	340°C

10

【0040】

得られたポリマーをNMP(N-メチル-2-ピロリジン)に溶解し、アセトンに再沈殿することでモノマー等の不純物を取り除き、得られた粉体を再度アセトンで洗浄して乾燥した。収率は概ね85%であった。

【0041】

脂肪族系ジアミンの種類、重合(脱水縮合)時間、反応温度、触媒の種類、得られたポリアミドの数平均分子量Mn、重量平均分子量Mw、その比率(Mw/Mn)、ガラス転移温度Tg、収率、及び10%重量減少温度を表2に示す。

【0042】

【表 2】

ジアミン	重合時間	反応温度	触媒	Mn	Mw	Mw/Mn	Tg	収率	10%重量減少温度
ジメチレンジアミン	6時間	225°C	リン酸二水素ナトリウム	31000	86700	2.8	154	87	366
			ホウ酸	38000	70900	1.8	147	82	368
			なし	15800	33200	2.1	118	78	367
トリメチレンジアミン	18時間	160°C	リン酸二水素ナトリウム	46000	66200	1.40	83	86	302
			ホウ酸	11900	47400	2.50	80	83	307
テトラメチレンジアミン	18時間	165°C	リン酸二水素ナトリウム	66400	68500	1.40	93	89	382
			ホウ酸	29300	39200	1.30	82	84	388
			なし	7900	15300	1.60	62	69	392
ペンタメチレンジアミン	24時間	168°C	リン酸二水素ナトリウム	80300	80600	1.20	93	92	391
			ホウ酸	67400	68000	1.10	89	87	386
ヘキサメチレンジアミン	25時間	170°C	リン酸二水素ナトリウム	36500	81500	2.20	97	89	403
			ホウ酸	38900	68500	1.80	95	82	405
			なし	35300	46400	1.30	73	72	415

20

30

【0043】

脂肪族系ジアミンを原料に用いた場合、触媒を用いることで分子量やガラス転移温度の上昇が見られ、特に、リン酸二水素ナトリウムを触媒とすることで、分子量の大きなポリアミドを合成することが可能であった。したがって、エンジニアリングプラスチックとしての性能に優れたポリアミドを合成する際には、触媒としてリン酸二水素ナトリウムを用いることが好ましいと言える。

40

【0044】

得られた各ポリアミドの溶解性であるが、NMP(N-メチル-2-ピロリジン)、及びDMSO(ジメチルスルホキサイド)は良溶媒であり、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)には僅かに溶解した。ヘキサン、THF(テトラヒドロフラン)、アセトン、エタノール、メタノール、グリセリン、m-クレゾール、水には不溶であった。

【0045】

また、合成したポリアミドのガラス転移温度TgをDSCにより測定した。図2は、イタコン酸とヘキサメチレンジアミンとから合成(触媒:ホウ酸)されたポリアミドのDSCによるガラス転移温度Tg測定結果である。この場合のガラス転移温度Tgは95であった。触媒にリン酸二水素ナトリウムを用いて合成されたポリアミドのガラス転移温度

50

T_gは97であった。

【0046】

同様に、他の脂肪族系ジアミンを用いて合成（触媒はリン酸二水素ナトリウム）されたポリアミドのガラス転移温度T_gを測定したところ、ジメチレンジアミン由来のポリアミドでは154、トリメチレンジアミン由来のポリアミドでは83、テトラメチレンジアミン由来のポリアミドでは93、ペンタメチレンジアミン由来のポリアミドでは93であった。

【0047】

イタコン酸と芳香族ジアミンによるポリアミドの合成

イタコン酸と芳香族ジアミンとにより合成されるポリアミドの構造を図3に示す。図3において、(b)が合成されるポリアミドの構造であり、(c)が使用した芳香族系ジアミンの構造である。ここでは、芳香族系ジアミンとして、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミンを用いた場合を例にして、その構造を示している。

【0048】

イタコン酸と芳香族系ジアミンとからポリアミドを合成する場合にも、これらをエタノール中で混合し、ナイロン塩を生成させる。そして、得られたナイロン塩を融点以上に加熱して重合（脱水縮合）を行う。ただし、重合（脱水縮合）の際に触媒は不要である。なお、芳香族系ジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いた場合には、ナイロン塩の生成のためには若干の温水をエタノールに加える必要があった。

【0049】

生成したポリマーは、DMFに溶解し、得られた溶液をエタノールに再沈殿することで精製し、白色粉末の高分子固体を得た。得られたポリアミド（ポリマーA～E）における反応温度、重合（脱水縮合）時間、得られたポリアミドの数平均分子量M_n、重量平均分子量M_w、その比率（M_w/M_n）、ガラス転移温度T_g、収率を表3に示す。また、ポリマーA～Dの溶解性を表4に示す。なお、ポリマーA～Cでは、芳香族系ジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを用い、ポリマーDでは、芳香族系ジアミンとしてm-キシリレンジアミンを用い、ポリマーEでは、ヘキサメチレンジアミンと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを混合して用いた。

【0050】

【表3】

	反応温度	重合時間	M _w	M _n	M _w /M _n	T _g	収率(%)
ポリマーA	215°C	15時間	104000	51600	2.00	256°C	90
ポリマーB	210°C	9時間	62000	51300	1.20	205°C	70
ポリマーC	205°C	9時間	34800	27700	1.30	187°C	65
ポリマーD	210°C	9時間	514000	180000	2.90	150°C	90
ポリマーE	205°C	9時間	71400	63200	1.10	187°C	85

【0051】

10

20

30

40

【表 4】

溶媒	ポリマーA	ポリマーB	ポリマーC	ポリマーD
NMP	++	++	++	++
DMSO	++	++	++	++
DMAc	+	++	++	+
DMF	++	++	++	++
m-CRESOL	-	-	-	-
H2O	-	-	-	-
ACETONE	-	-	-	-
CHLOROFORM	-	-	-	-
THF	-	-	-	-
ACETONITRILE	-	-	-	-
GLYCRINE	-	-	-	-

10

【0052】

いずれのポリアミドにおいても、高いガラス転移温度 T_g が実現されており、特に、ポリマーAではガラス転移温度 T_g 250 以上が達成されている。

【0053】

20

また、芳香族系ポリアミドとして *m*-キシリレンジアミンを用い、従来法であるダイレクト法（イタコン酸とジアミンとを直接混合し重合させる方法）と本発明方法でポリアミドを合成し、そのガラス転移温度 T_g を比較した。その結果、ダイレクト法で合成したポリアミドの重量平均分子量が約 510000、ガラス転移温度 T_g が 138 であったのに対して、本発明方法で合成したポリアミドの重量平均分子量は約 780000、ガラス転移温度 T_g は 156 であり、本発明方法によりガラス転移温度 T_g の高い高性能なポリアミドが合成されることが実証された。

フロントページの続き

(72)発明者 モハメド アシフ アリ

石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学内

(72)発明者 石井 直人

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DC01 EB71 EC02 EC04 EC05 EC06 EC07 EC08

FA01 FB03 FC03 GA13 JA04 JA07 JB01 JB03 JB07