(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
2011 年 7 月 7 日(07.07.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/081099 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 69/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/073371

(22) 国際出願日: 2010 年 12 月 24 日(24.12.2010)

(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 2009-298756 2009 年 12 月 28 日(28.12.2009) JP
特願 2010-070340 2010 年 3 月 25 日(25.03.2010) JP
特願 2010-120893 2010 年 5 月 26 日(26.05.2010) JP
特願 2010-127969 2010 年 6 月 3 日(03.06.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小田 尚史(ODA, Takafumi) [JP/JP]; 〒2540016 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 Kanagawa (JP). 大滝 良二(OTAKI, Ryoji) [JP/JP]; 〒2540016 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 Kanagawa (JP). 荒川 翔太(ARAKAWA, Shota) [JP/JP]; 〒2540016 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 Kanagawa (JP). 升田 恒明(MASUDA, Tsuneaki) [JP/JP]; 〒2540016 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 Kanagawa (JP). 松下 浩幸(MATSUSHITA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割１８２番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 Niigata (JP). 長谷見 隆司(HASEMI Ryuji) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割１８２番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

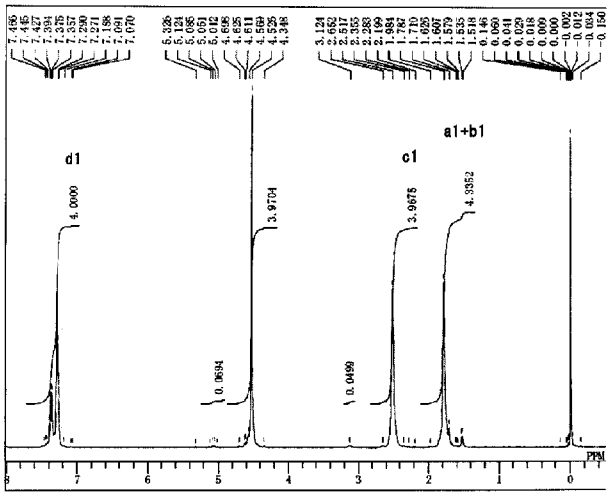
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

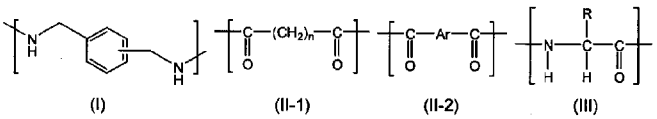
[続葉有]

(54) **Title**: POLYAMIDE COMPOUND

(54) 発明の名称 : ポリアミド化合物

[図1]





リール基を表す。]

(57) **Abstract**: Provided is a polyamide compound which comprises: 25 to 50 mol% of diamine units containing 50 mol% or more of aromatic diamine units represented by general formula (I); 25 to 50 mol% of dicarboxylic acid units containing a total of 50 mol% or more of linear aliphatic dicarboxylic acid units represented by general formula (II-1) and/or aromatic dicarboxylic acid units represented by general formula (II-2); and 0.1 to 50 mol% of structural units represented by general formula (III). (In the formulas, n is an integer of 2 to 18, Ar is an aryl group, and R is an optionally substituted alkyl group or an optionally substituted aryl group.)

(57) 要約: 下記一般式（Ｉ）で表される芳香族ジアミン単位を５０モル%以上含むジアミン単位２５～５０モル%と、下記一般式（ＩＩ－１）で表される直鎖脂肪族ジカルボン酸単位及び／又は下記一般式（ＩＩ－２）で表される芳香族ジカルボン酸単位を合計で５０モル%以上含むジカルボン酸単位２５～５０モル%と、下記一般式（ＩＩＩ）で表される構成単位０．１～５０モル%とを含有する、ポリアミド化合物。 [式中、ｎは２～１８の整数を表す。Ａｒはアリーレン基を表す。Ｒは置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のア

WO 2011/081099 A1

LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ポリアミド化合物

技術分野

[0001] 本発明は、酸素吸収性能を発現するポリアミド化合物（ポリアミド樹脂及びポリアミドオリゴマーを包含する）に関する。

背景技術

[0002] 従来、医薬品、飲料、食品、化学品などの包装材として、金属缶、ガラス瓶、あるいは熱可塑性樹脂からなる容器や成形体などが使用されている。中でも熱可塑性樹脂からなる容器や成形体はその軽量性、成形性、ヒートシールなどの包装生産性、コストの面で優越しており、最も大量に使用されている。しかしながら、一般に熱可塑性樹脂からなる容器や成型体は、包装材として優れているが、容器壁を通しての酸素透過が無視し得ないオーダーで生じ、内容物の保存性の点で課題が残っている。

[0003] 容器外からの酸素透過を防止するために、熱可塑性樹脂の容器や成形体では、容器壁を多層構造とし、そのうちの少なくとも１層として、ポリメタキシリレンアジパミド（以下「Ｎ－ＭＸＤ６」という）、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリルあるいはアルミ箔等の酸素バリア性の層を設けることが行われている。しかし、容器外から進入してくるわずかながらの酸素を十分に遮断できないだけでなく、容器内に残存する酸素によってビール等の酸素に敏感な内容物の劣化を防止できない。

[0004] 容器内の酸素を除去するため、酸素吸収剤の使用が古くから行われている。例えば、特許文献１及び２には、鉄粉等の酸素吸収剤を樹脂中に分散させた酸素吸収多層体および酸素吸収フィルムが記載されている。特許文献３には、ポリアミド等の高分子材料にコバルト等の金属系触媒を添加した容器内外の酸素を吸収する包装用酸素捕集障壁が記載されている。特許文献４には、ポリブタジエン等のエチレン性不飽和化合物及びコバルト等の遷移金属触媒を含む酸素掃除去層と、ポリアミド等の酸素遮断層とを有する製品が記載

されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平２－７２８５１号公報

特許文献2：特開平４－９０８４８号公報

特許文献3：特許第２９９１４３７号公報

特許文献4：特開平５－１１５７７６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 鉄粉等の酸素吸収剤を樹脂中に分散させた酸素吸収多層体および酸素吸収フィルムは、鉄粉等の酸素吸収剤により樹脂が着色して不透明であるため、透明性が要求される包装の分野には使用できないという用途上の制約がある。

一方、コバルト等の遷移金属を含有する酸素捕捉性樹脂組成物は、透明性が必要な包装容器にも適用可能である利点を有するが、遷移金属触媒によって樹脂組成物が着色されるため好ましくない。また、これらの樹脂組成物では、遷移金属触媒によって、酸素を吸収することで樹脂が酸化される。具体的には、遷移金属原子によるポリアミド樹脂のアリーレン基に隣接するメチレン鎖から水素原子の引き抜きに起因するラジカルの発生、前記ラジカルに酸素分子が付加することによるパーオキシラジカルの発生、パーオキシラジカルによる水素原子の引き抜き等の各反応により起こるものと考えられている。このような機構による酸素吸収により樹脂が酸化されるため、分解物が発生して容器内容物に好ましくない臭気が発生したり、樹脂の酸化劣化により容器の色調や強度等が損なわれるという問題がある。

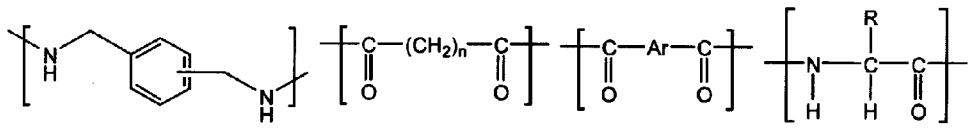
[0007] 本発明の課題は、金属を含有せずとも十分な酸素吸収性能を発現し、かつ不快な臭気が発生せず、極めて良好な透明性を有するポリアミド化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下のポリアミド化合物を提供する。

下記一般式（Ｉ）で表される芳香族ジアミン単位を５０モル%以上含むジアミン単位２５～５０モル%と、下記一般式（ＩＩ－１）で表される直鎖脂肪族ジカルボン酸単位及び／又は下記一般式（ＩＩ－２）で表される芳香族ジカルボン酸単位を合計で５０モル%以上含むジカルボン酸単位２５～５０モル%と、下記一般式（ＩＩＩ）で表される構成単位０．１～５０モル%とを含有する、ポリアミド化合物。

[0009] [化1]



(I) (II-1) (II-2) (III)

[0010] [前記一般式（ＩＩ－１）中、ｎは２～１８の整数を表す。前記一般式（ＩＩ－２）中、Ａｒはアリーレン基を表す。前記一般式（ＩＩＩ）中、Ｒは置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を表す。]

発明の効果

[0011] 本発明のポリアミド化合物は酸素吸収性に優れる。したがって、例えば、本発明のポリアミド化合物は、小袋などに充填することで、酸素吸収剤として使用するのに好適である。本発明のポリアミド化合物のより好適な使用形態としては、包装材料や包装容器における使用が挙げられる。本発明のポリアミド化合物を使用した包装材料や包装容器は、金属を含有せずとも十分な酸素吸収性能を発現し、かつ不快な臭気が発生せず、極めて良好な透明性を有し、内容物を良好な状態で保存することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例１０１で製造したポリアミド化合物１０１の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

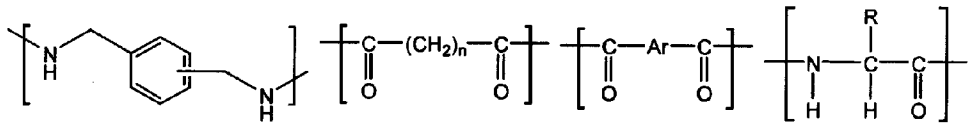
[図2]実施例２０１で製造したポリアミド化合物２０１の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

発明を実施するための形態

[0013] １．ポリアミド化合物

本発明のポリアミド化合物は、下記一般式（Ｉ）で表される芳香族ジアミン単位を５０モル%以上含むジアミン単位２５～５０モル%と、下記一般式（ＩＩ－１）で表される直鎖脂肪族ジカルボン酸単位及び／又は下記一般式（ＩＩ－２）で表される芳香族ジカルボン酸単位を合計で５０モル%以上含むジカルボン酸単位２５～５０モル%と、３級水素含有カルボン酸単位（好ましくは下記一般式（ＩＩＩ）で表される構成単位）０．１～５０モル%とを含有する。

[0014] [化2]



[0015] [前記一般式（ＩＩ－１）中、ｎは２～１８の整数を表す。前記一般式（ＩＩ－２）中、Ａｒはアリーレン基を表す。前記一般式（ＩＩＩ）中、Ｒは置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を表す。]

ただし、前記ジアミン単位、前記ジカルボン酸単位、前記３級水素含有カルボン酸単位の合計は１００モル%を超えないものとする。本発明のポリアミド化合物は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記以外の構成単位をさらに含んでいてもよい。

[0016] 本発明のポリアミド化合物は、ポリアミド樹脂及びポリアミドオリゴマーを包含する。

本発明の「ポリアミド樹脂」は、本発明のポリアミド化合物において、相対粘度が１．８以上の重合体を意味する。ポリアミド樹脂は、単独で成形加

工可能な材料であり、包包装材料や包装容器に加工することができる。本発明のポリアミド樹脂に、必要により、他の樹脂や添加剤を添加、混合してもよく、そのようにして得たポリアミド組成物を成型加工してもよい。本発明のポリアミド樹脂は、金属を含有せずとも十分な酸素吸収性能を発現し、かつ不快な臭気が発生せず、極めて良好な透明性を有する。

[0017] 本発明の「ポリアミドオリゴマー」は、本発明のポリアミド化合物において、相対粘度が１．８未満の重合体を意味する。ポリアミドオリゴマーは、単独では通常成形加工できない材料である。一般的にはオリゴマーとは数平均分子量が１０００以下の重合体を指すことが多いが、本発明のポリアミドオリゴマーには、そのような一般的なオリゴマーだけでなく、数平均分子量が１００００未満の重合体も包含されうる。

[0018] 本発明のポリアミドオリゴマーは、小袋などに充填し、酸素吸収剤として使用するのに好適である。また、本発明のポリアミドオリゴマーは、樹脂原料若しくは樹脂添加剤として好適に使用することができる。本発明のポリアミドオリゴマーを樹脂原料として使用する場合、ポリアミドオリゴマーと他の樹脂原料とを共重合させて共重合樹脂を得ることができ、当該共重合樹脂を成型して包装材料や包装容器に加工することができる。本発明のポリアミドオリゴマーを樹脂添加剤として使用する場合、ポリアミドオリゴマーを樹脂に添加して得た樹脂組成物を成型して包装材料や包装容器に加工することができる。このとき、当該樹脂の透明性及び機械的強度を劣化させることなく十分な酸素吸収性能を発現することができる。本発明のポリアミドオリゴマーを用いて得られる共重合樹脂又は樹脂組成物は、金属を含有せずとも十分な酸素吸収性能を発現し、かつ不快な臭気が発生しない。

[0019] 本発明のポリアミド化合物において、３級水素含有カルボン酸単位の含有量は０．１～５０モル%である。３級水素含有カルボン酸単位の含有量が０．１モル%未満では十分な酸素吸収性能を発現しない。一方、３級水素含有カルボン酸単位の含有量が５０モル%を超えると、３級水素含有量が多すぎるため、ポリアミド化合物のガスバリア性や機械物性などの物性が低下し、

特に３級水素含有カルボン酸がアミノ酸である場合は、ペプチド結合が連続するため耐熱性が十分でなくなるだけでなく、アミノ酸の２量体からなる環状物ができ、重合を阻害する。３級水素含有カルボン酸単位の含有量は、酸素吸収性能やポリアミド化合物の性状の観点から、好ましくは０．２モル%以上、より好ましくは１モル%以上であり、また、好ましくは４０モル%以下であり、より好ましくは３０モル%以下である。

[0020] 本発明のポリアミド化合物において、ジアミン単位の含有量は２５～５０モル%であり、酸素吸収性能やポリマー性状の観点から、好ましくは３０～５０モル%である。同様に、本発明のポリアミド化合物において、ジカルボン酸単位の含有量は２５～５０モル%であり、好ましくは３０～５０モル%である。

ジアミン単位とジカルボン酸単位との含有量の割合は、重合反応の観点から、ほぼ同量であることが好ましく、ジカルボン酸単位の含有量がジアミン単位の含有量の±２モル%であることがより好ましい。ジカルボン酸単位の含有量がジアミン単位の含有量の±２モル%の範囲を超えると、ポリアミド化合物の重合度が上がりにくくなるため重合度を上げるのに多くの時間を要し、熱劣化が生じやすくなる。

[0021] １－１．ジアミン単位

本発明のポリアミド化合物中のジアミン単位は、ポリアミド化合物に優れたガスバリア性を付与することに加え、透明性や色調の向上や、成形性を容易にする観点から、前記一般式（Ｉ）で表される芳香族ジアミン単位をジアミン単位中に５０モル%以上含み、当該含有量は、好ましくは７０モル%以上、より好ましくは８０モル%以上、更に好ましくは９０モル%以上であり、また、好ましくは１００モル%以下である。

[0022] 前記一般式（Ｉ）で表される芳香族ジアミン単位を構成しうる化合物としては、オルトキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン、及びパラキシリレンジアミンが挙げられる。これらは単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0023] 本発明のポリアミド化合物中のジアミン単位は、優れたガスバリア性を発現させることに加え、汎用的な熱可塑性樹脂の成形性を容易にする観点から、メタキシリレンジアミン単位を５０モル%以上含むことが好ましく、当該含有量は、好ましくは７０モル%以上、より好ましくは８０モル%以上、更に好ましくは９０モル%以上であり、また、好ましくは１００モル%以下である。

[0024] 前記式（Ｉ）で表される芳香族ジアミン単位以外のジアミン単位を構成しうる化合物としては、パラフェニレンジアミン等の芳香族ジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン、１－アミノ－３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン等の脂肪族ジアミン、ハンツマン社製のジェファーミンやエラスタミン（いずれも商品名）に代表されるエーテル結合を有するポリエーテル系ジアミン等を例示できるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0025] １－２．ジカルボン酸単位

本発明のポリアミド化合物中のジカルボン酸単位は、重合時の反応性、並びにポリアミド化合物の結晶性及び成形性の観点から、前記一般式（ＩＩ－１）で表される直鎖脂肪族ジカルボン酸単位及び／又は前記一般式（ＩＩ－２）で表される芳香族ジカルボン酸単位を、ジカルボン酸単位に合計で５０モル%以上含み、当該含有量は、好ましくは７０モル%以上、より好ましくは８０モル%以上、更に好ましくは９０モル%以上であり、また、好ましくは１００モル%以下である。

[0026] 前記一般式（ＩＩ－１）又は（ＩＩ－２）で表されるジカルボン酸単位以外のジカルボン酸単位を構成しうる化合物としては、シュウ酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、１，３－ベンゼン二酢酸、１，４－ベンゼン二酢酸等のジカルボン酸を例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0027] 本発明のポリアミド化合物中のジカルボン酸単位において、前記直鎖脂肪族ジカルボン酸単位と前記芳香族ジカルボン酸単位との含有比（直鎖脂肪族

ジカルボン酸単位／芳香族ジカルボン酸単位）は、特に制限はなく、用途に応じて適宜決定される。例えば、ポリアミド化合物のガラス転移温度を上げて、ポリアミド化合物の結晶性を低下させることを目的とした場合、直鎖脂肪族ジカルボン酸単位／芳香族ジカルボン酸単位は、両単位の合計を１００としたとき好ましくは０／１００～６０／４０、より好ましくは０／１００～４０／６０、更に好ましくは０／１００～３０／７０である。また、ポリアミド化合物のガラス転移温度を下げてポリアミド化合物に柔軟性を付与することを目的とした場合、直鎖脂肪族ジカルボン酸単位／芳香族ジカルボン酸単位は、両単位の合計を１００としたとき好ましくは４０／６０～１００／０、より好ましくは６０／４０～１００／０、更に好ましくは７０／３０～１００／０である。

[0028] １－２－１．直鎖脂肪族ジカルボン酸単位

本発明のポリアミド化合物は、ポリアミド化合物に適度なガラス転移温度や結晶性を付与することに加え、包装材料や包装容器として必要な柔軟性を付与する目的の場合、前記一般式（ＩＩ－１）で表される直鎖脂肪族ジカルボン酸単位を含むことが好ましい。

前記一般式（ＩＩ－１）中、ｎは２～１８の整数を表し、好ましくは３～１６、より好ましくは４～１２、更に好ましくは４～８である。

前記一般式（ＩＩ－１）で表される直鎖脂肪族ジカルボン酸単位を構成しうる化合物としては、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、１，１０－デカンジカルボン酸、１，１１－ウンデカンジカルボン酸、１，１２－ドデカンジカルボン酸等を例示できるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0029] 前記一般式（ＩＩ－１）で表される直鎖脂肪族ジカルボン酸単位の種類は用途に応じて適宜決定される。本発明のポリアミド化合物中の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位は、ポリアミド化合物に優れたガスバリア性を付与することに加え、包装材料や包装容器の加熱殺菌後の耐熱性を保持する観点から、ア

ジピン酸単位、セバシン酸単位、及び１，１２－ドデカンジカルボン酸単位からなる群から選ばれる少なくとも１つを、直鎖脂肪族ジカルボン酸単位中に合計で５０モル%以上含むことが好ましく、当該含有量は、より好ましくは７０モル%以上、更に好ましくは８０モル%以上、特に好ましくは９０モル%以上であり、また、好ましくは１００モル%以下である。

[0030] 本発明のポリアミド化合物中の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位は、ポリアミド化合物のガスバリア性及び適切なガラス転移温度や融点等の熱的性質の観点からは、アジピン酸単位を直鎖脂肪族ジカルボン酸単位中に５０モル%以上含むことが好ましい。また、本発明のポリアミド化合物中の直鎖脂肪族ジカルボン酸単位は、ポリアミド化合物に適度なガスバリア性及び成形加工適性を付与する観点からは、セバシン酸単位を直鎖脂肪族ジカルボン酸単位中に５０モル%以上含むことが好ましく、ポリアミド化合物が低吸水性、耐候性、耐熱性を要求される用途に用いられる場合は、１，１２－ドデカンジカルボン酸単位を直鎖脂肪族ジカルボン酸単位中に５０モル%以上含むことが好ましい。

[0031] １－２－２．芳香族ジカルボン酸単位

本発明のポリアミド化合物は、ポリアミド化合物に更なるガスバリア性を付与することに加え、包装材料や包装容器の成形加工性を容易にする目的の場合、前記一般式（ＩＩ－２）で表される芳香族ジカルボン酸単位を含むことが好ましい。

前記一般式（ＩＩ－２）中、Ａｒはアリーレン基を表す。前記アリーレン基は、好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～１５のアリーレン基であり、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

前記一般式（ＩＩ－２）で表される芳香族ジカルボン酸単位を構成しうる化合物としては、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸等を例示できるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

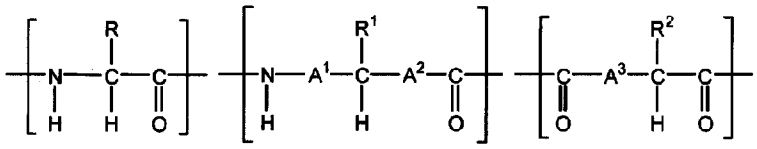
[0032] 前記一般式（ＩＩ－２）で表される芳香族ジカルボン酸単位の種類は用途

に応じて適宜決定される。本発明のポリアミド化合物中の芳香族ジカルボン酸単位は、イソフタル酸単位、テレフタル酸単位、及び２，６－ナフタレンジカルボン酸単位からなる群から選ばれる少なくとも１つを、芳香族ジカルボン酸単位中に合計で５０モル%以上含むことが好ましく、当該含有量は、より好ましくは７０モル%以上、更に好ましくは８０モル%以上、特に好ましくは９０モル%以上であり、また、好ましくは１００モル%以下である。また、これらの中でもイソフタル酸及び／又はテレフタル酸を芳香族ジカルボン酸単位中に含むことが好ましい。イソフタル酸単位とテレフタル酸単位との含有比（イソフタル酸単位／テレフタル酸単位）は、特に制限はなく、用途に応じて適宜決定される。例えば、適度なガラス転移温度や結晶性を下げる観点からは、両単位の合計を１００としたとき好ましくは０／１００～１００／０、より好ましくは０／１００～６０／４０、更に好ましくは０／１００～４０／６０、更に好ましくは０／１００～３０／７０である。

[0033] １－３．３級水素含有カルボン酸単位

本発明における３級水素含有カルボン酸単位は、ポリアミド化合物の重合の観点から、アミノ基及びカルボキシル基を少なくとも１つずつ有するか、又はカルボキシル基を２つ以上有する。具体例としては、下記一般式（ＩＩＩ）、（ＩＶ）又は（Ｖ）のいずれかで表される構成単位が挙げられる。

[0034] [化3]



[0035] [前記一般式（ＩＩＩ）～（Ｖ）中、Ｒ、R^1及びR^2はそれぞれ置換基を表し、A^1～A^3はそれぞれ単結合又は２価の連結基を表す。ただし、前記一般式（ＩＶ）においてA^1及びA^2がともに単結合である場合を除く。]

[0036] 本発明のポリアミド化合物は、３級水素含有カルボン酸単位を含む。このような３級水素含有カルボン酸単位を共重合成分として含有することで、本

発明のポリアミド化合物は、遷移金属を含有せずとも優れた酸素吸収性能を発揮することができる。

[0037] 本発明において、３級水素含有カルボン酸単位を有するポリアミド化合物が良好な酸素吸収性能を示す機構についてはまだ明らかにされていないが以下のように推定される。３級水素含有カルボン酸単位を構成しうる化合物は、同一炭素原子上に電子吸引性基と電子供与性基とが結合しているため、その炭素原子上に存在する不対電子がエネルギー的に安定化されるキャプトデーティブ（Ｃａｐｔｏｄａｔｉｖｅ）効果と呼ばれる現象によって非常に安定なラジカルが生成すると考えられる。すなわち、カルボキシル基は電子吸引基であり、それに隣接する３級水素が結合している炭素が電子不足（δ^+）になるため、当該３級水素も電子不足（δ^+）となり、プロトンとして解離してラジカルを形成する。ここに酸素及び水が存在したときに、酸素がこのラジカルと反応することで、酸素吸収性能を示すと考えられる。また、高湿度かつ高温の環境であるほど、反応性は高いことが判明している。

[0038] 前記一般式（ＩＩＩ）～（Ｖ）中、Ｒ、R^1及びR^2はそれぞれ置換基を表す。本発明におけるＲ、R^1及びR^2で表される置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（１～１５個、好ましくは１～６個の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環状アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基）、アルケニル基（２～１０個、好ましくは２～６個の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環状アルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基）、アルキニル基（２～１０個、好ましくは２～６個の炭素原子を有するアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基）、アリール基（６～１６個、好ましくは６～１０個の炭素原子を有するアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基）、複素環基（５員環又は６員環の芳香族又は非芳香族の複素環化合物から１個の水素原子を取り除くことによって得られる、１～１２個、好ましくは２～６個の炭素原子を有する一価の基、例えば１－ピ

ラゾリル基、１－イミダゾリル基、２－フリル基）、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシ基（１～１０個、好ましくは１～６個の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環状アルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基）、アリールオキシ基（６～１２個、好ましくは６～８個の炭素原子を有するアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基）、アシル基（ホルミル基、２～１０個、好ましくは２～６個の炭素原子を有するアルキルカルボニル基、或いは７～１２個、好ましくは７～９個の炭素原子を有するアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基）、アミノ基（アミノ基、１～１０個、好ましくは１～６個の炭素原子を有するアルキルアミノ基、６～１２個、好ましくは６～８個の炭素原子を有するアニリノ基、或いは１～１２個、好ましくは２～６個の炭素原子を有する複素環アミノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基）、メルカプト基、アルキルチオ基（１～１０個、好ましくは１～６個の炭素原子を有するアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基）、アリールチオ基（６～１２個、好ましくは６～８個の炭素原子を有するアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基）、複素環チオ基（２～１０個、好ましくは１～６個の炭素原子を有する複素環チオ基、例えば２－ベンゾチアゾリルチオ基）、イミド基（２～１０個、好ましくは４～８個の炭素原子を有するイミド基、例えば、Ｎ－スクシンイミド基、Ｎ－フタルイミド基）等が挙げられる。

[0039] これらの官能基の中で水素原子を有するものは更に上記の基で置換されていてもよく、例えば、水酸基で置換されたアルキル基（例えば、ヒドロキシエチル基）、アルコキシ基で置換されたアルキル基（例えば、メトキシエチル基）、アリール基で置換されたアルキル基（例えば、ベンジル基）、アルキルで置換されたアリール基（例えば、ｐ－トリル基）、アルキル基で置換されたアリールオキシ基（例えば、２－メチルフェノキシ基）等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、官能基が更に置換されている場合、上述した炭素数には、更なる置換基の炭素数は含まれないものとする。例えば、ベンジル基は、フェニル基

で置換された炭素数１のアルキル基と見なし、フェニル基で置換された炭素数７のアルキル基とは見なさない。以降の炭素数に記載についても、特に断りが無い限り、同様に解するものとする。

[0040] 前記一般式（ＩＶ）及び（Ｖ）中、A^1～A^3はそれぞれ単結合又は２価の連結基を表す。ただし、前記一般式（ＩＶ）においてA^1及びA^2がともに単結合である場合を除く。２価の連結基としては、例えば、直鎖、分岐もしくは環状のアルキレン基（炭素数１～１２、好ましくは炭素数１～４のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基）、アラルキレン基（炭素数７～３０、好ましくは炭素数７～１３のアラルキレン基、例えばベンジリデン基）、アリーレン基（炭素数６～３０、好ましくは炭素数６～１５のアリーレン基、例えば、フェニレン基）等が挙げられる。これらはさらに置換基を有していてもよく、当該置換基としては、Ｒ、R^1及びR^2で表される置換基として上記に例示した官能基が挙げられる。例えば、アルキルで置換されたアリーレン基（例えば、キシリレン基）等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0041] 本発明のポリアミド化合物は、前記一般式（ＩＩＩ）、（ＩＶ）又は（Ｖ）のいずれかで表される構成単位の少なくとも１種を含むことが好ましい。これらの中でも、原料の入手性や酸素吸収性向上の観点から、α炭素（カルボキシル基に隣接する炭素原子）に３級水素を有するカルボン酸単位がより好ましく、前記一般式（ＩＩＩ）で表される構成単位が特に好ましい。

[0042] 前記一般式（ＩＩＩ）中におけるＲについては上述した通りであるが、その中でも置換もしくは無置換のアルキル基及び置換もしくは無置換のアリール基がより好ましく、置換もしくは無置換の炭素数１～６のアルキル基及び置換もしくは無置換の炭素数６～１０のアリール基がさらに好ましく、置換もしくは無置換の炭素数１～４のアルキル基及び置換もしくは無置換のフェニル基が特に好ましい。

好ましいＲの具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、１－メチルプロピル基、２－

メチルプロピル基、ヒドロキシメチル基、１－ヒドロキシエチル基、メルカプトメチル基、メチルスルファニルエチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、４－ヒドロキシベンジル基等を例示できるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、メチル基、エチル基、２－メチルプロピル基、及びベンジル基がより好ましい。

[0043] 前記一般式（ＩＩＩ）で表される構成単位を構成しうる化合物としては、アラニン、２－アミノ酪酸、バリン、ノルバリン、ロイシン、ノルロイシン、ｔｅｒｔ－ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、システイン、メチオニン、２－フェニルグリシン、フェニルアラニン、チロシン、ヒスチジン、トリプトファン、プロリン等のα－アミノ酸を例示できるが、これらに限定されるものではない。

また、前記一般式（ＩＶ）で表される構成単位を構成しうる化合物としては、３－アミノ酪酸等のβ－アミノ酸を例示でき、前記一般式（Ｖ）で表される構成単位を構成しうる化合物としては、メチルマロン酸、メチルコハク酸、リンゴ酸、酒石酸等のジカルボン酸を例示できるが、これらに限定されるものではない。

これらはＤ体、Ｌ体、ラセミ体のいずれであってもよく、アロ体であってもよい。また、これらは単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0044] これらの中でも、原料の入手性や酸素吸収性向上等の観点から、α炭素に３級水素を有するα－アミノ酸が特に好ましい。また、α－アミノ酸の中でも、供給しやすさ、安価な価格、重合しやすさ、ポリマーの黄色度（ＹＩ）の低さといった点から、アラニンが最も好ましい。アラニンは、分子量が比較的低く、本発明のポリアミド化合物１ｇ当たりの共重合率が高いため、ポリアミド化合物１ｇ当たりの酸素吸収性能は良好である。

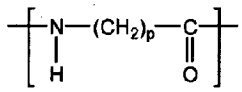
[0045] また、前記３級水素含有カルボン酸単位を構成しうる化合物の純度は、重合速度の遅延等の重合に及ぼす影響やポリマーの黄色度等の品質面への影響の観点から、９５％以上であることが好ましく、より好ましくは９８．５％

以上、更に好ましくは９９％以上である。また、不純物として含まれる硫酸イオンやアンモニウムイオンは、５００ｐｐｍ以下が好ましく、より好ましくは２００ｐｐｍ以下、更に好ましくは５０ｐｐｍ以下である。

[0046] １－４．ω－アミノカルボン酸単位

本発明のポリアミド化合物は、ポリアミド化合物に柔軟性等が必要な場合には、前記ジアミン単位、前記ジカルボン酸単位及び前記３級水素含有カルボン酸単位に加えて、下記一般式（Ａ）で表されるω－アミノカルボン酸単位を更に含有してもよい。

[0047] [化4]



(A)

[前記一般式（Ａ）中、ｐは２～１８の整数を表す。]

前記ω－アミノカルボン酸単位の含有量は、ポリアミド化合物の全構成単位中、好ましくは０．１～４９．９モル%、より好ましくは３～４０モル%、更に好ましくは５～３５モル%である。ただし、前記のジアミン単位、ジカルボン酸単位、３級水素含有カルボン酸単位、及びω－アミノカルボン酸単位の合計は１００モル%を超えないものとする。

前記一般式（Ａ）中、ｐは２～１８の整数を表し、好ましくは３～１６、より好ましくは４～１４、更に好ましくは５～１２である。

[0048] 前記一般式（Ａ）で表されるω－アミノカルボン酸単位を構成しうる化合物としては、炭素数５～１９のω－アミノカルボン酸や炭素数５～１９のラクタムが挙げられる。炭素数５～１９のω－アミノカルボン酸としては、６－アミノヘキサン酸及び１２－アミノドデカン酸などが挙げられ、炭素数５～１９のラクタムとしては、ε－カプロラクタム及びラウロラクタムを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0049] 前記ω－アミノカルボン酸単位は、６－アミノヘキサン酸単位及び／又は

１２－アミノドデカン酸単位を、ω－アミノカルボン酸単位中に合計で５０モル%以上含むことが好ましく、当該含有量は、より好ましくは７０モル%以上、より好ましくは８０モル%以上、更に好ましくは９０モル%以上であり、また、好ましくは１００モル%以下である。

[0050] １－５．ポリアミド化合物の重合度

本発明のポリアミド化合物の重合度については、相対粘度が使われる。本発明のポリアミド化合物の好ましい相対粘度は、好ましくは１．０１～４．２である。

本発明のポリアミド化合物がポリアミド樹脂である場合、相対粘度は、成形品の外観や成形加工性の観点から、好ましくは１．８～４．２、より好ましくは１．９～４．０、更に好ましくは２．０～３．８である。但し、本発明のポリアミド樹脂を他の熱可塑性樹脂への添加剤や改質剤等に使用する場合、この範囲に限定されない。

本発明のポリアミド化合物がポリアミドオリゴマーである場合、相対粘度は、取扱い性、反応性及び熱安定性等の観点から、好ましくは１．０１以上１．８未満、より好ましくは１．１～１．７５、更に好ましくは１．２～１．６５、特に好ましくは１．３～１．６である。

なお、ここでいう相対粘度は、ポリアミド化合物１ｇを９６%硫酸１００ｍＬに溶解し、キャノンフェンスケ型粘度計にて２５℃で測定した落下時間（ｔ）と、同様に測定した９６%硫酸そのものの落下時間（t_0）の比であり、次式で示される。

相対粘度＝ｔ／t_0

[0051] １－６．末端アミノ基濃度

ポリアミド化合物の酸素吸収速度、及び酸素吸収によるポリアミド化合物の酸化劣化は、ポリアミド化合物の末端アミノ基濃度を変えることで制御することが可能である。ポリアミド化合物がポリアミド樹脂である場合、酸素吸収速度と酸化劣化のバランスの観点から、末端アミノ基濃度は５～１５０ｅｑ／10^6ｇの範囲が好ましく、より好ましくは１０～１００ｅｑ／10^6ｇ

、さらに好ましくは１５～８０ｅｑ／１０^{6}ｇである。

[0052] ２．ポリアミド化合物の製造方法

本発明のポリアミド化合物は、前記ジアミン単位を構成しうるジアミン成分と、前記ジカルボン酸単位を構成しうるジカルボン酸成分と、前記３級水素含有カルボン酸単位を構成しうる３級水素含有カルボン酸成分と、必要により前記ω－アミノカルボン酸単位を構成しうるω－アミノカルボン酸成分とを重縮合させることで製造することができ、重縮合条件等を調整することで重合度を制御することができる。重縮合時に分子量調整剤として少量のモノアミンやモノカルボン酸を加えてもよい。また、重縮合反応を抑制して所望の重合度とするために、ポリアミド化合物を構成するジアミン成分とカルボン酸成分との比率（モル比）を１からずらして調整してもよい。

[0053] 本発明のポリアミド化合物の重縮合方法としては、反応押出法、加圧塩法、常圧滴下法、加圧滴下法等が挙げられるが、これらに限定されない。また、反応温度は出来る限り低い方が、ポリアミド化合物の黄色化やゲル化を抑制でき、安定した性状のポリアミド化合物が得られる。

[0054] ２－１．反応押出法

反応押出法では、ジアミン成分及びジカルボン酸成分からなるポリアミド（本発明のポリアミド化合物の前駆体に相当するポリアミド）又はジアミン成分、ジカルボン酸成分及びω－アミノカルボン酸成分からなるポリアミド（本発明のポリアミド化合物の前駆体に相当するポリアミド）と、３級水素含有カルボン酸成分とを押出機で溶融混練して反応させる方法である。３級水素含有カルボン酸成分をアミド交換反応により、ポリアミドの骨格中に組み込む方法であり、十分に反応させるためには、反応押出に適したスクリューを用い、Ｌ／Ｄの大きい２軸押出機を用いるのが好ましい。少量の３級水素含有カルボン酸成分を含むポリアミド化合物を製造する場合に、簡便な方法であり好適である。

[0055] ２－２．加圧塩法

加圧塩法では、ナイロン塩を原料として加圧下にて溶融重縮合を行う方法

である。具体的には、ジアミン成分と、ジカルボン酸成分と、３級水素含有カルボン酸成分と、必要に応じてω－アミノカルボン酸成分とからなるナイロン塩水溶液を調製した後、該水溶液を濃縮し、次いで加圧下にて昇温し、縮合水を除去しながら重縮合させる。缶内を徐々に常圧に戻しながら、ポリアミド化合物の融点＋１０℃程度まで昇温し、保持した後、更に、０．０２ＭＰａＧまで徐々に減圧しつつ、そのままの温度で保持し、重縮合を継続する。一定の撹拌トルクに達したら、缶内を窒素で０．３ＭＰａＧ程度に加圧してポリアミド化合物を回収する。

加圧塩法は、揮発性成分をモノマーとして使用する場合に有用であり、３級水素含有カルボン酸成分の共重合率が高い場合には好ましい重縮合方法である、特に、３級水素含有カルボン酸成分がポリアミド化合物を構成する全成分中に１５モル%以上含まれる場合に、好適である。加圧塩法を用いることで、３級水素含有カルボン酸成分の蒸散を防ぎ、さらには、３級水素含有カルボン酸成分同士の重縮合を抑制でき、重縮合反応をスムーズに進めることが可能であるため、性状に優れたポリアミド化合物が得られる。

[0056] ２－３．常圧滴下法

常圧滴下法では、常圧下にて、ジカルボン酸成分と、３級水素含有カルボン酸成分と、必要に応じてω－アミノカルボン酸成分とを加熱溶融した混合物に、ジアミン成分を連続的に滴下し、縮合水を除去しながら重縮合させる。なお、生成するポリアミド化合物の融点よりも反応温度が下回らないように、反応系を昇温しながら重縮合反応を行う。

常圧滴下法は、前記加圧塩法と比較すると、塩を溶解するための水を使用しないため、バッチ当たりの収量が大きく、また、原料成分の気化・凝縮を必要としないため、反応速度の低下が少なく、工程時間を短縮できる。

[0057] ２－４．加圧滴下法

加圧滴下法では、まず、重縮合缶にジカルボン酸成分と、３級水素含有カルボン酸成分と、必要に応じてω－アミノカルボン酸成分とを仕込み、各成分を撹拌して溶融混合し混合物を調製する。次いで、缶内を好ましくは０．

３～０．４ＭＰａＧ程度に加圧しながら混合物にジアミン成分を連続的に滴下し、縮合水を除去しながら重縮合させる。この際、生成するポリアミド化合物の融点よりも反応温度が下回らないように、反応系を昇温しながら重縮合反応を行う。設定モル比に達したらジアミン成分の滴下を終了し、缶内を徐々に常圧に戻しながら、ポリアミド化合物の融点＋１０℃程度まで昇温し、保持した後、更に、０．０２ＭＰａＧまで徐々に減圧しつつ、そのままの温度で保持し、重縮合を継続する。一定の撹拌トルクに達したら、缶内を窒素で０．３ＭＰａＧ程度に加圧してポリアミド化合物を回収する。

加圧滴下法は、加圧塩法と同様に、揮発性成分をモノマーとして使用する場合に有用であり、３級水素含有カルボン酸成分の共重合率が高い場合には好ましい重縮合方法である。特に、３級水素含有カルボン酸成分がポリアミド化合物を構成する全成分中に１５モル%以上含まれる場合に、好適である。加圧滴下法を用いることで３級水素含有カルボン酸成分の蒸散を防ぎ、さらには、３級水素含有カルボン酸成分同士の重縮合を抑制でき、重縮合反応をスムーズに進めることが可能であるため、性状に優れたポリアミド化合物が得られる。さらに、加圧滴下法は、加圧塩法に比べて、塩を溶解するための水を使用しないため、バッチ当たりの収量が大きく、常圧滴下法と同様に反応時間を短くできることから、ゲル化等を抑制し、黄色度が低いポリアミド化合物を得ることができる。

[0058] ２－５．重合度を高める工程

上記重縮合方法で製造されたポリアミド化合物は、そのまま使用することもできるが、更に重合度を高めるための工程を経てもよい。更に重合度を高める工程としては、押出機内での反応押出や固相重合等が挙げられる。固相重合で用いられる加熱装置としては、連続式の加熱乾燥装置やタンブルドライヤー、コニカルドライヤー、ロータリードライヤー等と称される回転ドラム式の加熱装置およびナウタミキサーと称される内部に回転翼を備えた円錐型の加熱装置が好適に使用できるが、これらに限定されることなく公知の方法、装置を使用することができる。特にポリアミド化合物の固相重合を行う

場合は、上述の装置の中で回転ドラム式の加熱装置が、系内を密閉化でき、着色の原因となる酸素を除去した状態で重縮合を進めやすいことから好ましく用いられる。

[0059] ２－６．リン原子含有化合物、アルカリ金属化合物

本発明のポリアミド化合物の重縮合においては、アミド化反応を促進する観点から、リン原子含有化合物を添加することが好ましい。

リン原子含有化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸等のホスフィン酸化合物；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸エチル等のジ亜リン酸化合物；ホスホン酸、ホスホン酸ナトリウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸リチウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸マグネシウム、ホスホン酸カルシウム、フェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム等のホスホン酸化合物；亜ホスホン酸、亜ホスホン酸ナトリウム、亜ホスホン酸リチウム、亜ホスホン酸カリウム、亜ホスホン酸マグネシウム、亜ホスホン酸カルシウム、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチル等の亜ホスホン酸化合物；亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸リチウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸等の亜リン酸化合物等が挙げられる。

これらの中でも特に次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム等の次亜リン酸金属塩が、アミド化反応を促進する効果が高くかつ着色防止効果にも優れるため好ましく用いられ、特に次亜リン酸ナトリウムが好ましい。なお、本発明で使用できるリン原子含有化合物はこれらの化合物に限定されない。

リン原子含有化合物の添加量は、ポリアミド化合物中のリン原子濃度換算で０．１～１０００ｐｐｍであることが好ましく、より好ましくは１～６００ｐｐｍであり、さらに好ましくは５～４００ｐｐｍである。０．１ｐｐｍ以上であれば、重合中にポリアミド化合物が着色しにくく透明性が高くなる。１０００ｐｐｍ以下であれば、ポリアミド化合物がゲル化しにくく、また、リン原子含有化合物に起因すると考えられるフィッシュアイの成形品中への混入も低減でき、成形品の外観が良好となる。

[0060] また、ポリアミド化合物の重縮合系内には、リン原子含有化合物と併用してアルカリ金属化合物を添加することが好ましい。重縮合中のポリアミド化合物の着色を防止するためには十分な量のリン原子含有化合物を存在させる必要があるが、場合によってはポリアミド化合物のゲル化を招くおそれがあるため、アミド化反応速度を調整するためにもアルカリ金属化合物を共存させることが好ましい。

アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属水酸化物やアルカリ金属酢酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属アルコキシド等が好ましい。本発明で用いることのできるアルカリ金属化合物の具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、炭酸ナトリウム等が挙げられるが、これらの化合物に限定されることなく用いることができる。なお、リン原子含有化合物とアルカリ金属化合物の比率は、重合速度制御の観点や、黄色度を低減する観点から、リン原子含有化合物／アルカリ金属化合物＝１．０／０．０５～１．０／１．５の範囲が好ましく、より好ましくは、１．０／０．１～１．０／１．２、さらに好ましくは、１．０／０．２～１．０／１．１である。

[0061] ３．ポリアミド組成物

本発明のポリアミド化合物に、要求される用途や性能に応じて、滑剤、結

晶化核剤、白化防止剤、艶消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、着色防止剤、酸化防止剤、耐衝撃性改良材等の添加剤を添加させてポリアミド組成物としてもよい。これらの添加剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて添加することができる。また、本発明のポリアミド化合物を、要求される用途や性能に応じて、種々の樹脂と混合してポリアミド組成物としてもよい。ポリアミド組成物において、ポリアミド樹脂やポリアミドオリゴマーは、添加した添加剤や樹脂と反応していてもよい。

[0062] 本発明のポリアミド化合物と添加剤との混合は、従来公知の方法を用いることができるが、低コストでかつ熱履歴を受けない乾式混合が好ましく行われる。例えば、タンブラーにポリアミド化合物と上記の添加剤を入れ、回転させることで混合する方法が挙げられる。また本発明では乾式混合後のポリアミド化合物と添加剤との分級を防止するために粘性のある液体を展着剤としてポリアミド化合物に付着させた後、添加剤を添加、混合する方法を採ることもできる。展着剤としては、界面活性剤等が挙げられるが、これに限定されることなく公知のものを使用することができる。

[0063] ３－１．白化防止剤

本発明のポリアミド化合物を含有するポリアミド組成物においては、熱水処理後や長時間の経時後の白化抑制として、ジアミド化合物及び／又はジエステル化合物をポリアミド化合物に添加することが好ましい。ジアミド化合物及び／又はジエステル化合物は、オリゴマーの析出による白化の抑制に効果がある。ジアミド化合物とジエステル化合物は単独で用いてもよいし、併用してもよい。

[0064] ジアミド化合物としては、炭素数８～３０の脂肪族ジカルボン酸と炭素数２～１０のジアミンから得られるジアミド化合物が好ましい。脂肪族ジカルボン酸の炭素数が８以上、ジアミンの炭素数が２以上で白化防止効果が期待できる。また、脂肪族ジカルボン酸の炭素数が３０以下、ジアミンの炭素数が１０以下で樹脂組成物中への均一分散が良好となる。脂肪族ジカルボン酸

は側鎖や二重結合があってもよいが、直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましい。ジアミド化合物は１種類でもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0065] 前記脂肪族ジカルボン酸としては、ステアリン酸（Ｃ１８）、エイコサン酸（Ｃ２０）、ベヘン酸（Ｃ２２）、モンタン酸（Ｃ２８）、トリアコンタン酸（Ｃ３０）等が例示できる。前記ジアミンとしては、エチレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサンジアミン、キシリレンジアミン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等が例示できる。これらを組み合わせて得られるジアミド化合物が好ましい。

炭素数８～３０の脂肪族ジカルボン酸と主としてエチレンジアミンから成るジアミンから得られるジアミド化合物、または主としてモンタン酸から成る脂肪族ジカルボン酸と炭素数２～１０のジアミンから得られるジアミド化合物が好ましく、特に好ましくは主としてステアリン酸から成る脂肪族ジカルボン酸と主としてエチレンジアミンから成るジアミンから得られるジアミド化合物である。

[0066] ジエステル化合物としては、炭素数８～３０の脂肪族ジカルボン酸と炭素数２～１０のジオールから得られるジエステル化合物が好ましい。脂肪族ジカルボン酸の炭素数が８以上、ジアミンの炭素数が２以上であると白化防止効果が期待できる。また、脂肪族ジカルボン酸の炭素数が３０以下、ジオールの炭素数が１０以下で樹脂組成物中への均一分散が良好となる。脂肪族ジカルボン酸は側鎖や二重結合があってもよいが、直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましい。ジエステル化合物は１種類でもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0067] 前記脂肪族ジカルボン酸としては、ステアリン酸（Ｃ１８）、エイコサン酸（Ｃ２０）、ベヘン酸（Ｃ２２）、モンタン酸（Ｃ２８）、トリアコンタン酸（Ｃ３０）等が例示できる。本発明に用いられるジエステル化合物のジオール成分として、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、キシリレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等が例示できる。これらを組み合わせて得られるジエステル化合物が好ま

しい。

特に好ましくは主としてモンタン酸から成る脂肪族ジカルボン酸と主としてエチレングリコール及び／又は１，３－ブタンジオールから成るジオールから得られるジエステル化合物である。

[0068] ジアミド化合物及び／又はジエステル化合物の添加量は、ポリアミド化合物１００質量部に対して０．００５～０．５質量部、好ましくは０．０５～０．５質量部、特に好ましくは０．１２～０．５質量部である。ポリアミド化合物１００質量部に対して０．００５質量部以上添加し、かつ結晶化核剤と併用することにより白化防止の相乗効果が期待できる。また、添加量がポリアミド１００質量部に対して０．５質量部以下であると、本発明のポリアミド組成物を成形して得られる成形体の曇値を低く保つことが可能となる。

[0069] ３－２．結晶化核剤

本発明のポリアミド化合物を含有するポリアミド組成物においては、透明性を改善する観点から、結晶化核剤を添加することが好ましい。透明性を改善するだけでなく、熱水処理後や長時間の経時後の結晶化による白化にも効果があり、結晶化核剤をポリアミド化合物に添加することにより、球晶サイズを可視光の波長の１／２以下にすることで抑制できる。また、ジアミド化合物および／またはジエステル化合物と結晶化核剤を併用すると、これらの相乗効果により、それぞれの白化抑制効果から予想される程度よりはるかに優れた白化抑制が得られる。

[0070] 結晶化核剤として、無機系のものとしては、ガラス充填剤（ガラス繊維、粉砕ガラス繊維（ミルドファイバー）、ガラスフレーク、ガラスビーズ等）、ケイ酸カルシウム系充填材（ワラストナイト等）、マイカ、タルク（粉状タルクやロジンをバインダーとした顆粒状タルク等）、カオリン、チタン酸カリウムウィスカー、窒化ホウ素、層状珪酸塩等のクレイ、ナノフィラー、炭素繊維等、通常熱可塑性樹脂に使用されるものでよく、これらの２種以上を併用してもよい。無機系結晶化核剤の最大径は０．０１～５μｍであることが好ましい。特に、粒子径が３．０μｍ以下の粉状タルクが好ましく、粒

子径１．５～３．０μｍ程度の粉状タルクがより好ましく、粒子径が２．０μｍ以下の粉状タルクが特に好ましい。また、この粉状タルクにロジンをバインダーとした顆粒状のタルクは、ポリアミド組成物中での分散状態が良好であるため、特に好ましい。有機系の結晶化核剤としては、結晶化核剤を含む、マイクロレベルからナノレベルサイズの２分子膜からなるカプセル、ビス（ベンジリデン）ソルビトール系やリン系の透明化結晶核剤、ロジンアミド系のゲル化剤などが好ましく、特に、ビス（ベンジリデン）ソルビトール系結晶化核剤が好ましい。

[0071] 結晶化核剤の添加量は、ポリアミド化合物１００質量部に対して０．００５～２．０質量部が好ましく、特に０．０１～１．５質量部がより好ましい。これらの少なくとも１種の結晶化核剤をジアミド化合物及び／又はジエステル化合物と併用してポリアミド化合物に添加することにより、白化防止の相乗効果が得られる。特に、タルクなどの無機系結晶化核剤はポリアミド化合物１００質量部に対して０．０５～１．５質量部、ビス（ベンジリデン）ソルビトール系結晶化核剤などの有機系結晶化核剤はポリアミド化合物１００質量部に対して０．０１～０．５質量部用いるのが特に好ましい。

[0072] ビス（ベンジリデン）ソルビトール系結晶化核剤は、ビス（ベンジリデン）ソルビトール及びビス（アルキルベンジリデン）ソルビトールから選ばれるもので、ソルビトールとベンズアルデヒドもしくはアルキル置換ベンズアルデヒドがアセタール化反応によって生成する縮合生成物（ジアセタール化合物）であり、当該分野で知られている種々の合成方法によって都合よく調製することができる。ここで、アルキルは鎖状でも環状でもよく、飽和でも不飽和でもよい。一般的な合成方法では、酸触媒の存在下における１モルのＤ－ソルビトールと約２モルのアルデヒドとの反応が用いられる。反応温度は、反応の出発原料に用いられるアルデヒドの特性（融点等）に応じて広範囲に変化する。反応媒質は、水系媒質であっても非水系媒質であってもよい。ジアセタールを調製するために用いうる一つの好ましい方法は、米国特許第３，７２１，６８２号明細書に記載されている。この開示内容はベンジリ

デンソルビトール類に限定されているが、本発明で使用するビス（アルキルベンジリデン）ソルビトールもそこに記載された方法によって都合よく製造され得る。

[0073] ビス（ベンジリデン）ソルビトール系結晶化核剤（ジアセタール化合物）の具体例としては、ビス（ｐ－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（ｐ－エチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（ｎ－プロピルベンジリデン）ソルビトール、ビス（ｐ－イソプロピルベンジリデン）ソルビトール、ビス（ｐ－イソブチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（２，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（３，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（２，４，５－トリメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（２，４，６－トリメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（４－ビフェニルベンジリデン）ソルビトール等が挙げられる。

[0074] ビス（ベンジリデン）ソルビトール系結晶化核剤を調製するのに好適なアルキル置換ベンズアルデヒドの例としては、ｐ－メチルベンズアルデヒド、ｎ－プロピルベンズアルデヒド、ｐ－イソプロピルベンズアルデヒド、２，４－ジメチルベンズアルデヒド、３，４－ジメチルベンズアルデヒド、２，４，５－トリメチルベンズアルデヒド、２，４，６－トリメチルベンズアルデヒド、４－ビフェニルベンズアルデヒドが挙げられる。

[0075] タルク、マイカ、クレイなどの結晶化核剤をポリアミド化合物に添加すると結晶化速度が無添加のポリアミド化合物と比べて２倍以上加速される。高い成形サイクルを求められる射出成形用途では問題ないが、延伸フィルム、シートから成形される深絞りカップなどでは、結晶化速度が速すぎると、結晶化により、フィルムやシートの延伸ができなくなり、破断したり、伸びムラなど、成形性が極端に低下する。しかし、ビス（ベンジリデン）ソルビトール系結晶化核剤は、ポリアミド化合物に添加しても結晶化速度を加速させることがないため、延伸フィルム、シートから成形される深絞りカップなどの用途で用いる場合は好ましい。

[0076] さらに、ビス（ベンジリデン）ソルビトール系結晶化核剤は、白化抑制だ

けでなく、ポリアミド化合物に添加することで酸素バリア性が改善することが分かった。白化抑制と酸素バリア性改善の両方の効果が得られるビス（ベンジリデン）ソルビトール（Ａ）の結晶化核剤を用いることが特に好ましい。

[0077] 本発明のポリアミド化合物を含有するポリアミド組成物は、層状珪酸塩を添加したものをガスバリア層として使用することもでき、成形体の酸素バリア性だけではなく、炭酸ガス等の他のガスに対するバリア性も向上させることができる。

[0078] 層状珪酸塩は、０．２５～０．６の電荷密度を有する２－八面体型や３－八面体型の層状珪酸塩であり、２－八面体型としては、モンモリロナイト、バイデライト等、３－八面体型としてはヘクトライト、サボナイト等が挙げられる。これらの中でも、モンモリロナイトが好ましい。

[0079] 層状珪酸塩は、高分子化合物や有機系化合物等の有機膨潤化剤を予め層状珪酸塩に接触させて、層状珪酸塩の層間を拡げたものとすることが好ましい。有機膨潤化剤として、第４級アンモニウム塩が好ましく使用できるが、好ましくは、炭素数１２以上のアルキル基又はアルケニル基を少なくとも一つ以上有する第４級アンモニウム塩が用いられる。

[0080] 有機膨潤化剤の具体例として、トリメチルドデシルアンモニウム塩、トリメチルテトラデシルアンモニウム塩、トリメチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム塩、トリメチルエイコシルアンモニウム塩等のトリメチルアルキルアンモニウム塩；トリメチルオクタデセニルアンモニウム塩、トリメチルオクタデカジエニルアンモニウム塩等のトリメチルアルケニルアンモニウム塩；トリエチルドデシルアンモニウム塩、トリエチルテトラデシルアンモニウム塩、トリエチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリエチルオクタデシルアンモニウム等のトリエチルアルキルアンモニウム塩；トリブチルドデシルアンモニウム塩、トリブチルテトラデシルアンモニウム塩、トリブチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリブチルオクタデシルアンモニウム塩等のトリブチルアルキルアンモニウム塩；ジメチルジ

ドデシルアンモニウム塩、ジメチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジタロウアンモニウム塩等のジメチルジアルキルアンモニウム塩；ジメチルジオクタデセニルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム塩等のジメチルジアルケニルアンモニウム塩；ジエチルジドデジルアンモニウム塩、ジエチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウム塩；ジブチルジドデシルアンモニウム塩、ジブチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジブチルジオクタデシルアンモニウム塩等のジブチルジアルキルアンモニウム塩；メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウム塩等のメチルベンジルジアルキルアンモニウム塩；ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム塩等のジベンジルジアルキルアンモニウム塩；トリドデシルメチルアンモニウム塩、トリテトラデシルメチルアンモニウム塩、トリオクタデシルメチルアンモニウム塩等のトリアルキルメチルアンモニウム塩；トリドデシルエチルアンモニウム塩等のトリアルキルエチルアンモニウム塩；トリドデシルブチルアンモニウム塩等のトリアルキルブチルアンモニウム塩；４－アミノ－ｎ－酪酸、６－アミノ－ｎ－カプロン酸、８－アミノカプリル酸、１０－アミノデカン酸、１２－アミノドデカン酸、１４－アミノテトラデカン酸、１６－アミノヘキサデカン酸、１８－アミノオクタデカン酸等のω－アミノ酸などが挙げられる。また、水酸基及び／又はエーテル基含有のアンモニウム塩、中でも、メチルジアルキル（ＰＡＧ）アンモニウム塩、エチルジアルキル（ＰＡＧ）アンモニウム塩、ブチルジアルキル（ＰＡＧ）アンモニウム塩、ジメチルビス（ＰＡＧ）アンモニウム塩、ジエチルビス（ＰＡＧ）アンモニウム塩、ジブチルビス（ＰＡＧ）アンモニウム塩、メチルアルキルビス（ＰＡＧ)アンモニウム塩、エチルアルキルビス（ＰＡＧ)アンモニウム塩、ブチルアルキルビス（ＰＡＧ)アンモニウム塩、メチルトリ（ＰＡＧ）アンモニウム塩、エチルトリ（ＰＡＧ）アンモニウム塩、ブチルトリ（ＰＡＧ）アン

モニウム塩、テトラ（ＰＡＧ）アンモニウム塩（ただし、アルキルはドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシルなどの炭素数１２以上のアルキル基を表し、ＰＡＧはポリアルキレングリコール残基、好ましくは、炭素数２０以下のポリエチレングリコール残基またはポリプロピレングリコール残基を表す）などの少なくとも一のアルキレングリコール残基を含有する４級アンモニウム塩も有機膨潤化剤として使用することができる。中でもトリメチルドデシルアンモニウム塩、トリメチルテトラデシルアンモニウム塩、トリメチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジドデシルアンモニウム塩、ジメチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジタロウアンモニウム塩が好ましい。なお、これらの有機膨潤化剤は、単独でも複数種類の混合物としても使用できる。

[0081] 本発明では、ポリアミド化合物１００質量部に対し、有機膨潤化剤で処理した層状珪酸塩を０．５～８質量部添加したものが好ましく用いられ、より好ましくは１～６質量部、さらに好ましくは２～５質量部である。層状珪酸塩の添加量が０．５質量部より少ないとガスバリア性の改善効果が小さいため好ましくない。また８質量部より多いとガスバリア層が濁って容器の透明性が損なわれるため好ましくない。

[0082] ポリアミド組成物において、層状珪酸塩は局所的に凝集することなく均一に分散していることが好ましい。ここでいう均一分散とは、ポリアミド中において層状珪酸塩が平板状に分離し、それらの５０％以上が５ｎｍ以上の層間距離を有することをいう。ここで層間距離とは平板状物の重心間距離のことをいう。この距離が大きい程分散状態が良好となり、透明性等の外観が良好で、かつ酸素、炭酸ガス等のガスバリア性を向上させることができる。

[0083] ３－３．ゲル化防止・フィッシュアイ低減剤

本発明のポリアミド化合物を含有するポリアミド組成物においては、ポリアミド化合物中に、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、

ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウムおよびそれらの誘導体から選択される１種以上のカルボン酸塩類を添加することが好ましい。ここで該誘導体としては、１２－ヒドロキシステアリン酸カルシウム、１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、１２－ヒドロキシステアリン酸ナトリウム等の１２－ヒドロキシステアリン酸金属塩等が挙げられる。前記カルボン酸塩類を添加することで、成形加工中に起こるポリアミド化合物のゲル化防止や成形体中のフィッシュアイを低減することができ、成形加工の適性が向上する。

[0084] 前記カルボン酸塩類の添加量としては、ポリアミド組成物中の濃度として、好ましくは４００～１００００ｐｐｍ、より好ましくは８００～５０００ｐｐｍ、さらに好ましくは１０００～３０００ｐｐｍである。４００ｐｐｍ以上であれば、ポリアミド化合物の熱劣化を抑制でき、ゲル化を防止できる。また、１００００ｐｐｍ以下であれば、ポリアミド組成物が成形不良を起こさず、着色や白化することもない。溶融したポリアミド化合物中に塩基性物質であるカルボン酸塩類が存在すると、ポリアミド化合物の熱による変性が遅延し、最終的な変性物と考えられるゲルの生成を抑制すると推測される。

なお、前述のカルボン酸塩類はハンドリング性に優れ、この中でもステアリン酸金属塩は安価である上、滑剤としての効果を有しており、成形加工をより安定化することができるため好ましい。さらに、カルボン酸塩類の形状に特に制限はないが、粉体でかつその粒径が小さい方が乾式混合する場合、ポリアミド組成物中に均一に分散させることが容易であるため、その粒径は０．２ｍｍ以下が好ましい。

[0085] ３－４．酸化防止剤

本発明のポリアミド化合物を含有するポリアミド組成物は、酸素吸収性能を制御する観点や機械物性低下を抑える観点から酸化防止剤を含有することが好ましい。酸化防止剤としては、銅系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオ系

酸化防止剤等を例示することができ、中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が好ましい。

[0086] ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、トリエチレングリコールービス［３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，６－ヘキサンジオール－ビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、ペンタエリスリチル－テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、２，２－チオ－ジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２－チオビス（４－メチル－６－１－ブチルフェノール）、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロキシンナマミド）、３，５－ジ－ｔ－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－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルスルホン酸エチルカルシウム、トリス－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレート、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ステアリル－β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２’－メチレンビス－（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス－（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、オクチル化ジフェニルアミン、２，４－ビス［（オクチルチオ）メチル］－Ｏ－クレゾール、イソオクチル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロ

ピオネート、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール、３，９－ビス［１，１－ジメチル－２－［β－（３－ｔ－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］エチル］２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス［３，３’－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－Ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド］グリコールエステル、１，３，５－トリス（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）－ｓｅｃ－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）トリオン、ｄ－α－トコフェロールなどが挙げられる。これらは単独であるいはこれらの混合物で用いることができる。ヒンダードフェノール化合物の市販品の具体例としては、ＢＡＳＦ社製のＩｒｇａｎｏｘ１０１０やＩｒｇａｎｏｘ１０９８が挙げられる（いずれも商品名）。

[0087] リン系酸化防止剤の具体例としては、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、ジフェニルイソデシルホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（トリデシル－４，４’－イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、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などの有機リン化合物が挙げられる。これらは単独であるいはこれらの混合物で用いることができる。

[0088] ポリアミド組成物における酸化防止剤の含有量は、組成物の各種性能を損なわない範囲であれば特に制限無く使用できるが、酸素吸収性能を制御する観点や機械物性低下を抑える観点から、本発明のポリアミド化合物１００質

量部に対して好ましくは０．００１～３質量部、より好ましくは０．０１～１質量部である。

[0089] ３－５．耐衝撃性改良材

本発明のポリアミド化合物を含有するポリアミド組成物においては、耐衝撃性、フィルムの耐ピンホール性、柔軟性を改善するため耐衝撃性改良材を添加してもよい。耐衝撃性改良材としては、ポリオレフィン、ポリアミドエラストマー、スチレンーブタジエン共重合樹脂の水素添加処理物、アイオノマー、エチレンーエチルアクリレート共重合樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合樹脂の無水マレイン酸変性品、エチレンーメタクリル酸共重合樹脂、ナイロン６，６６，１２、ナイロン１２、ナイロン１２エラストマー、エチレンープロピレン共重合エラストマー、ポリエステルエラストマー等を添加することができる。耐衝撃性改良材の添加量は１～１０質量%が好ましく、１～５質量%が更に好ましく、２～３質量%が特に好ましい。添加量が多いと、透明性、ガスバリア性が低下する。添加量が少ないと、耐衝撃性、フィルムの耐ピンホール性、柔軟性があまり改善されない。

[0090] ４．ポリアミド化合物の用途

本発明のポリアミド化合物は、酸素バリア性や酸素吸収性能が要求されるあらゆる用途に利用できる。例えば、本発明のポリアミド化合物を単独で小袋などに充填して酸素吸収剤として利用してもよい。

本発明のポリアミド化合物の代表的な利用例としては包装材料や包装容器等の成型体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明のポリアミド化合物を、その成型体の少なくとも一部として加工して使用することができる。例えば、本発明のポリアミド化合物をフィルム状又はシート状の包装材料の少なくとも一部として使用することができ、また、ボトル、トレイ、カップ、チューブ、平袋やスタンディングパウチ等の各種パウチ等の包装容器の少なくとも一部として使用することができる。本発明のポリアミド化合物又はポリアミド組成物からなる層の厚みは、特に制限はないが、１μｍ以上の厚みを有することが好ましい。

[0091] 包装材料及び包装容器などの成形体の製造方法については特に限定されず、任意の方法を利用することができる。例えば、フィルム状若しくはシート状の包装材料、またはチューブ状の包装材料の成形については、Ｔダイ、サーキュラーダイ等を通して溶融させたポリアミド化合物又はポリアミド組成物を、付属した押出機から押し出して製造することができる。なお、上述の方法で得たフィルム状の成形体はこれを延伸することにより延伸フィルムに加工することもできる。ボトル形状の包装容器については、射出成形機から金型中に溶融したポリアミド化合物又はポリアミド組成物を射出してプリフォームを製造後、延伸温度まで加熱してブロー延伸することにより得ることができる。

また、トレイやカップ等の容器は射出成形機から金型中に溶融したポリアミド化合物又はポリアミド組成物を射出して製造する方法や、シート状の包装材料を真空成形や圧空成形等の成形法によって成形して得ることができる。包装材料や包装容器は上述の製造方法によらず、様々な方法を経て製造することが可能である。

[0092] 本発明のポリアミド化合物を使用して得られる包装材料や包装容器は、様々な物品を収納、保存するのに好適である。例えば、飲料、調味料、穀類、無菌での充填もしくは加熱殺菌の必要な液体及び固体加工食品、化学薬品、液体生活用品、医薬品、半導体集積回路並びに電子デバイス等、種々の物品を収納、保存することができる。

実施例

[0093] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例において、

ポリメタキシリレンアジパミドを「Ｎ－ＭＸＤ６」、

ポリメタキシリレンセバカミドを「Ｎ－ＭＸＤ１０」、

ポリメタキシリレンドデカナミドを「Ｎ－ＭＸＤ１２」、

イソフタル酸共重合ポリメタキシリレンアジパミドを「Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ

」、

イソフタル酸共重合ポリメタキシリレンセバカミドを「Ｎ－ＭＸＤ１０Ｉ」、

イソフタル酸共重合ポリメタキシリレンドデカナミドを「Ｎ－ＭＸＤ１２Ｉ」、

テレフタル酸共重合ポリメタキシリレンアジパミドを「Ｎ－ＭＸＤ６Ｔ」、

２，６－ナフタレンジカルボン酸共重合ポリメタキシリレンアジパミドを「Ｎ－ＭＸＤ６Ｎ」、

ε－カプロラクタム共重合ポリメタキシリレンアジパミドを「Ｎ－ＭＸＤ６，６」、

ε－カプロラクタム共重合ポリメタキシリレンセバカミドを「Ｎ－ＭＸＤ１０，６」、

ε－カプロラクタム共重合ポリメタキシリレンドデカナミドを「Ｎ－ＭＸＤ１２，６」、

ラウロラクタム共重合ポリメタキシリレンアジパミドを「Ｎ－ＭＸＤ６，１２」という。

[0094] 実施例及び比較例で得られたポリアミド化合物の成分組成、相対粘度、数平均分子量、ガラス転移温度及び融点は以下の方法で測定した。また、以下の方法で酸素吸収速度、酸素吸収量、酸素透過係数及びＨａｚｅの測定、官能試験並びに引張試験を行った。

[0095] （１）成分組成

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，日本電子（株）製、商品名：ＪＮＭ－ＡＬ４００、測定モード：ＮＯＮ（^{1}Ｈ））を用いて、共重合体の成分組成の定量を実施した。具体的には、溶媒としてギ酸－ｄを用いてポリアミド化合物の５質量%の溶液を調製し、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を実施した。

[0096] （２）相対粘度

ペレット状サンプル０．２ｇを精秤し、９６%硫酸１００ｍｌに２０～３

０℃で撹拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に溶液５ｍｌを取り、２５℃の恒温漕中で１０分間放置後、落下時間（ｔ）を測定した。また、９６％硫酸そのものの落下時間（t_0）も同様に測定した。ｔ及びt_0から次式により相対粘度を算出した。

相対粘度＝ｔ／t_0

[0097] （３）数平均分子量（Ｍｎ）

まず、ポリアミド化合物を精秤し、フェノール／エタノール＝４／１容量溶液に２０～３０℃で撹拌溶解させ、完全に溶解した後、撹拌しつつ、メタノール５ｍｌで容器内壁を洗い流し、０．０１ｍｏｌ／Ｌ塩酸水溶液で中和滴定して末端アミノ基濃度〔NH_2〕を求めた。

また、ポリアミド化合物を精秤し、ベンジルアルコールに窒素気流下１６０～１８０℃で撹拌溶解させ、完全に溶解した後、窒素気流下８０℃以下まで冷却し、撹拌しつつメタノール１０ｍｌで容器内壁を洗い流し、０．０１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して末端カルボキシル基濃度〔ＣＯＯＨ〕を求めた。

測定した末端アミノ基濃度〔NH_2〕及び末端カルボキシル基濃度〔ＣＯＯＨ〕から、次式によって数平均分子量を求めた。

数平均分子量＝２／（〔NH_2〕＋〔ＣＯＯＨ〕）

〔NH_2〕：末端アミノ基濃度（当量／ｇ）

〔ＣＯＯＨ〕：末端カルボキシル基濃度（当量／ｇ）

[0098] （４）ガラス転移温度及び融点

示差走査熱量計（（株）島津製作所製、商品名：ＤＳＣ－６０）を用い、昇温速度１０℃／分で窒素気流下にＤＳＣ測定（示差走査熱量測定）を行い、ガラス転移温度（Ｔｇ）及び融点（Ｔｍ）を求めた。

なお、参考として、他成分を添加又は共重合していないＮ－ＭＸＤ６、Ｎ－ＭＸＤ１０及びＮ－ＭＸＤ１２の融点は、それぞれ２３７℃、１９２℃及び１８７℃であった。また、他成分を添加又は共重合していないＮ－ＭＸＤ６Ｉの融点は２２９℃であった。

[0099] （５）酸素吸収速度及び酸素吸収量

ポリアミド化合物のペレット又は粉砕物を粉砕機で細かくして得られた粉状サンプル２ｇを薬包紙に包んだものを、アルミ箔積層フィルムからなる２５ｃｍ×１８ｃｍの３方シール袋に、水１０ｍｌを含ませた綿と共に仕込み、袋内空気量が４００ｍｌとなるようにして密封した。袋内の湿度は１００％ＲＨ（相対湿度）とした。４０℃下で２８日保存後に、袋内の酸素濃度を酸素濃度計（東レエンジニアリング（株）製、商品名：ＬＣ－７００Ｆ）で測定し、この酸素濃度から酸素吸収量（ｃｃ／ｇ）を計算した。数値が高いほど酸素吸収性能に優れ好ましい。

なお、実施例１０１～１１３及び１１６～１２１並びに比較例１０１～１０７では、厚み約１００μｍのフィルムサンプルを４００ｃｍ^{2}に切り出した試験片を用いて、上記と同様に袋に封入して、４０℃下で２８日保存後に、袋内の酸素濃度を酸素濃度計（東レエンジニアリング（株）製、商品名：ＬＣ－７００Ｆ）で測定し、この酸素濃度からフィルムサンプル１ｍ^{2}当たりの酸素吸収量を計算し、１日当たりの酸素吸収量を酸素吸収速度（ｃｃ／（ｍ^2・ｄａｙ））として求めた。数値が高いほど酸素吸収性能に優れ好ましい。

[0100] （６）酸素透過係数

ＡＳＴＭ　Ｄ３９８５に準じた酸素透過率測定装置（Ｍｏｃｏｎ社製、型式：ＯＸ－ＴＲＡＮ　２／２１ＳＨ）を使用して１００μｍフィルムの２３℃、６０％ＲＨにおける酸素透過率を測定し、酸素透過係数（ｃｃ・ｍｍ／（ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ））に換算した。数値が低いほど酸素の透過量が少なく好ましい。

なお、他成分を添加又は共重合していないＮ－ＭＸＤ６、Ｎ－ＭＸＤ１０及びＮ－ＭＸＤ１２の酸素透過係数は、それぞれ０．０８ｃｃ・ｍｍ／（ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）、１．６ｃｃ・ｍｍ／（ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）及び２．９ｃｃ・ｍｍ／（ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）であった。

[0101] （７）官能試験評価

フィルムサンプルを４００ｃｍ^{2}に切り出した試験片、又はポリアミド化合

物のペレットもしくは粉砕物を粉砕機で細かくして得られた粉状サンプル２ｇを薬包紙に包んだものを、アルミ箔積層フィルム（最内層のシーラントは、無臭グレードを使用）からなる２５ｃｍ×１８ｃｍの３方シール袋に、水１０ｍｌを含ませた綿と共に仕込み、袋内空気量が４００ｍｌとなるようにして密封した。袋内の湿度は１００％ＲＨとした。４０℃下で２８日保存後に、注射器で袋内の空気を取り出し、１０人のパネラーが臭気を嗅いで評価した。比較用のブランクとして、フィルムサンプル及び粉状サンプルを入れないものも用意した。官能試験評価は以下の基準により実施され、１０人の評価の平均値を算出した。数値が低いほどにおいが少なく好ましい。

（評価基準）

０：臭いを感じない（ブランク）。

１：ブランクとの差をわずかに感じる。

２：ブランクとの差を感じる。

３：ブランクとかなりの差を感じる。

[0102] （８）引張試験

４０℃１００％ＲＨの恒温槽に厚み約１００μｍのフィルムサンプルを２８日間保存して酸素を吸収させた後のフィルムを２３℃５０％ＲＨにて、１週間調湿した。このフィルムサンプルを、幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍにカットして、引張試験機（東洋精機（株）製、商品名：ストログラフ　Ｖ１－Ｃ）にて、引張速度５０ｍｍ／ｍｉｎにて引っ張り、フィルム破断時の荷重を測定し、下記式により引張破断強度を求めた。

引張破断強度（ＭＰａ）＝切断時の荷重（Ｎ）／試料フィルムの断面積（mm^2）

本試験から得られる引張破断強度を機械物性保持の指標とした。なお、比較として、未保存（酸素吸収前）のフィルムサンプルを２３℃５０％ＲＨにて１週間調湿後、同様に引張試験を実施した。酸素吸収後の数値が高いほど樹脂の劣化が少なく好ましい。

[0103] （９）黄色度（ＹＩ）

ポリアミド化合物のペレットの黄色度を、カラーメーター（日本電色工業（株）製、型式：ＺＥ２０００）を用いて測定した。

[0104] （１０）Ｈａｚｅ

ＪＩＳ－Ｋ－７１０５に準じて、厚み約１００μｍのフィルムサンプルについて、曇値測定装置（日本電色工業（株）製、型式：ＣＯＨ－３００Ａ）にて測定し、１００μｍあたりのＨａｚｅとして換算した。数値が低いほど着色が少なく好ましい。

[0105] 実施例１０１

（ポリアミド化合物の常圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸（旭化成ケミカルズ（株）製）１３０００ｇ（８８．９６ｍｏｌ）、ＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）８８０．５６ｇ（９．８８ｍｏｌ）、次亜リン酸ナトリウム１１．７ｇ（０．１１ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム６．０６ｇ（０．０７４ｍｏｌ）を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）１２０７５．４ｇ（８８．６６ｍｏｌ）を撹拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を２６０℃として４０分反応を継続し、その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２３ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0106] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミド化合物を仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量%以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレ

ット温度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約７０分かけてペレット温度を２００℃まで昇温した後、２００℃で３０分保持した。次いで、系内に純度が９９容量%以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１０１）を得た。

[0107] ポリアミド化合物１０１の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図１に示す。図１の１．５～１．７ｐｐｍ付近の吸収ピークは、アジピン酸のカルボニル基に隣接していないメチレン基の水素に由来する吸収ピークａ１及びＤＬ－アラニンのメチル基の水素に由来する吸収ピークｂ１であり、吸収ピークａ１及びｂ１が重なって現れている。なお、図１では、吸収ピークａ１と吸収ピークｂ１とのそれぞれを加算したときの積分強度を示している。また、２．５ｐｐｍ付近の吸収ピークは、アジピン酸のカルボニル基に隣接するメチレン基の水素に由来する吸収ピークｃ１である。また、７．０～７．４７ｐｐｍ付近の吸収ピークは、メタキシリレンジアミン（ＭＸＤＡ）の芳香族環の水素に由来する吸収ピークｄ１である。

[0108] ポリアミド化合物中のＤＬ－アラニン単位の量は、各ピークの積分強度比から下記式により算出される。

[数1]

$$\text{ポリアミド化合物中のDL-アラニン単位の量（モル%）} = \frac{(a1+b1-c1)/3}{[(a1+b1-c1)/3]+(c1/4)+(d1/4)} \times 100$$

[0109] 以上の計算から、ポリアミド化合物１０１には、ＤＬ－アラニン単位が約５．３ｍｏｌ%（計算上は、５．８ｍｏｌ%）含まれていることを同定した。よってポリアミド化合物１０１は、ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４７．３／４７．４／５．３（ｍｏｌ%）であることを同定した。

以下の実施例及び比較例においても、同様の手法により、調製したポリアミド化合物の成分組成の定量を実施した。

[0110] （ポリアミド化合物の無延伸フィルム作製）

ポリアミド化合物１０１のペレットを２５ｍｍφ単軸押出機により、押出温度２６０℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、引き取り速度１．２ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅２００ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0111] 実施例１０２

α－アミノ酸をＤ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）に変更したこと以外は実施例１０１と同様の方法で、Ｄ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１０２）及び無延伸フィルムを得た。

[0112] 実施例１０３

α－アミノ酸をＬ－アラニン（Ｓｉｎｏｇｅｌ　Ａｍｉｎｏ　Ａｃｉｄ　Ｃｏ．，Ｌｔｄ製）に変更したこと以外は実施例１０１と同様の方法で、Ｌ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１０３）及び無延伸フィルムを得た。

[0113] 実施例１０４

α－アミノ酸をＤＬ－２－アミノ酪酸（（株）日本ファインケム製、精製品）に変更し、その添加量をポリアミド化合物中の含有率が２．６ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例１０１と同様の方法で、ＤＬ－２－アミノ酪酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１０４）及び無延伸フィルムを得た。

[0114] 実施例１０５

ＤＬ－２－アミノ酪酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が５．３ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例１０４と同様の方法で、ＤＬ－２－アミノ酪酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１０５）及び無延伸フィルムを得た。

[0115] 実施例１０６

ＤＬ－２－アミノ酪酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が１１．１ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例１０４と同様の方法で、ＤＬ－２－アミノ酪酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１０６）及び無

延伸フィルムを得た。

[0116] 実施例１０７

ＤＬ－２－アミノ酪酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が２５．０ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例１０４と同様の方法で、ＤＬ－２－アミノ酪酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１０７）及び無延伸フィルムを得た。

[0117] 実施例１０８

α－アミノ酸をＤＬ－バリン（Ｓｉｎｏｇｅｌ Ａｍｉｎｏ Ａｃｉｄ Ｃｏ．，Ｌｔｄ製）に変更したこと以外は実施例１０４と同様の方法で、ＤＬ－バリン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１０８）及び無延伸フィルムを得た。

[0118] 実施例１０９

α－アミノ酸をＤＬ－ロイシン（Ｎｉｎｇｂｏ Ｈａｉｓｈｕｏ Ｂｉｏ－ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ製）に変更したこと以外は実施例１０４と同様の方法で、ＤＬ－ロイシン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１０９）及び無延伸フィルムを得た。

[0119] 実施例１１０

α－アミノ酸をＤＬ－ｔｅｒｔ－ロイシン（（株）日本ファインケム製精製品）に変更したこと以外は実施例１０４と同様の方法で、ＤＬ－ｔｅｒｔ－ロイシン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１１０）及び無延伸フィルムを得た。

[0120] 実施例１１１

α－アミノ酸をＤＬ－フェニルアラニン（Ｓｉｎｏｇｅｌ Ａｍｉｎｏ Ａｃｉｄ Ｃｏ．，Ｌｔｄ製）に変更したこと以外は実施例１０４と同様の方法で、ＤＬ－フェニルアラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１１１）及び無延伸フィルムを得た。

[0121] 実施例１１２

アジピン酸をセバシン酸（伊藤製油（株）製）に変更し、ＤＬ－アラニン

の添加量をポリアミド化合物中の含有率が２．６ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例１０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ１０（ポリアミド化合物１１２）及び無延伸フィルムを得た。

[0122] 実施例１１３

アジピン酸をドデカン二酸（宇部興産（株）製）に変更したこと以外は実施例１１２と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ１２（ポリアミド化合物１１３）及び無延伸フィルムを得た。

[0123] 実施例１１４

固相重合を実施しなかったこと以外は実施例１０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１１４）を得た。なお、重合において分子量が十分に上がらなかったため、前述の無延伸フィルムでの酸素透過係数及びＨａｚｅの測定、並びに引張試験は行わなかった。

[0124] 実施例１１５

溶融重合時において、メタキシリレンジアミンの滴下終了後の内温最終到達温度を２３０℃にし、固相重合を実施しなかったこと以外は実施例１０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１１５）を得た。なお、重合において分子量が十分に上がらなかったため、前述の無延伸フィルムでの酸素透過係数及びＨａｚｅの測定、並びに引張試験は行わなかった。

[0125] 実施例１１６

固相重合時に２００℃昇温後の保持時間を１５０分に変更したこと以外は実施例１０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１１６）及び無延伸フィルムを得た。

[0126] 実施例１１７

溶融重合時において、メタキシリレンジアミンの滴下終了後の内温最終到達温度を２４０℃にし、固相重合時の温度を１８０℃にしたこと以外は、実施例１０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１１７）及び無延伸フィルムを得た。

[0127] 実施例１１８

（ポリアミド化合物の加圧塩法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸（旭化成ケミカルズ（株）製）１３０００ｇ（８８．９６ｍｏｌ）、ＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）８８０．５６ｇ（９．８８ｍｏｌ）、メタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）１２０７５．４ｇ（８８．６６ｍｏｌ）、蒸留水１００００ｇ、次亜リン酸ナトリウム１１．７ｇ（０．１１ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム６．０６ｇ（０．０７４ｍｏｌ）を投入し、十分に窒素置換した後、０．２ＭＰａ加圧下で、ナイロン塩を調製した。その後、系内を撹拌しながら昇温し、内圧が１．０ＭＰａになった時点で、水を抜きながら、１．０ＭＰａを保持し、１９０℃まで加熱した。理論水量の９０％を排出した後、内温を２３０℃として３０分反応を継続した。その後、６００ｍｍＨｇまで減圧し、十分トルク上昇を確認した後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２３ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0128] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミド化合物を仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量％以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレット温度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約６０分かけてペレット温度を１８０℃まで昇温した後、１８０℃で６０分保持した。次いで、系内に純度が９９容量％以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１１８）を得た。

[0129] 実施例１１９

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が１１．１ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例１１８と同様の方法で、ＤＬ－アラニン酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１１９）及び無延伸フィルムを得た。

[0130] 実施例１２０

（ポリアミド化合物の加圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸（旭化成ケミカルズ（株）製）１３０００ｇ（８８．９６ｍｏｌ）、ＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）８８０．５６ｇ（９．８８ｍｏｌ）、次亜リン酸ナトリウム１１．７ｇ（０．１１ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム６．０６ｇ（０．０７４ｍｏｌ）を入れ、十分に窒素置換した後、０．２ＭＰａの加圧下で、系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱溶融した。その後、メタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）１２０７５．４ｇ（８８．６６ｍｏｌ）を滴下した後、系内を撹拌しながら、昇温し、内圧が０．４ＭＰａになった時点で、水を抜きながら、０．４ＭＰａを保持し、２３０℃まで加熱して３０分反応を継続した。その後、６００ｍｍＨｇまで減圧し、十分トルク上昇を確認した後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２３ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0131] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミド化合物を仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量％以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレット温度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約６０分かけてペレット温度を１８０℃まで昇温した後、１８０℃で６０分保持した。次いで、系内に純度が９９容量％以上の窒

素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１２０）を得た。

[0132] 実施例１２１

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が１１．１ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例１２０と同様の方法で、ＤＬ－アラニン酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１２１）及び無延伸フィルムを得た。

[0133] 比較例１０１

α－アミノ酸をα位に２級水素を持つグリシン（（株）東京化成工業製、試薬）に変更したこと以外は実施例１０４と同様の方法で、グリシン共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１２２）及び無延伸フィルムを得た。

[0134] 比較例１０２

α－アミノ酸をα位に水素を持たない２－アミノイソ酪酸（２－アミノ－２－メチルプロパン酸、（株）日本ファインケム製、精製品）に変更したこと以外は実施例１０４と同様の方法で、２－アミノイソ酪酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１２３）及び無延伸フィルムを得た。

[0135] 比較例１０３

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であるＮ－ＭＸＤ６（三菱ガス化学（株）製、商品名：Ｓ６００７）に対し、ステアリン酸コバルトを、樹脂組成物中のコバルト含有量が４００ｐｐｍとなるように添加し、ドライブレンドした。得られたブレンド物を、３０ｍｍφ２軸押出機により、押出温度２６０℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、フィードスクリュー回転数１２ｒｐｍ、引き取り速度１．８ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅３００ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0136] 比較例１０４

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であるＮ－ＭＸＤ６（三菱ガス化学（株）製、商品名：Ｓ６００７）１００質量部に対し、マレイン酸変性ポリブタジエン（ＰＢ）（日本石油化学（株）製、商品名

：Ｍ－２０００－２０）５質量部、及びステアリン酸コバルトを、樹脂組成物中のコバルト含有量が４００ｐｐｍとなるように添加し、ドライブレンドした。得られたブレンド物を、３０ｍｍφ２軸押出機により、押出温度２６０℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、フィードスクリュー回転数１４ｒｐｍ、引き取り速度２．０ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅３００ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0137] 比較例１０５

（ポリアミド化合物の常圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸（旭化成ケミカルズ（株）製）１４６１５ｇ（１００ｍｏｌ）、次亜リン酸ナトリウム１２．７ｇ（０．１２０ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム６．６０ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）１３５３９．２ｇ（９９．４ｍｏｌ）を撹拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を２６０℃として４０分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２５ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0138] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミド化合物を仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量%以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレット温度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約７０分かけてペレット温度を２００℃まで昇温した後、２００℃で３０分保持した。次いで、系内に純度が９９容量%以上の窒

素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してＮ－ＭＸＤ６（ポリアミド化合物１２４）を得た。

[0139] （ポリアミド化合物の無延伸フィルム作製）

ポリアミド化合物１２４の１００質量部に対し、ＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）を５質量部となるようにドライブレンドし添加した。得られたブレンド物同士が共重合しないように、１５ｍｍφの小型の単軸押出機を用いて、押出温度２６０℃、スクリュー回転数３０ｒｐｍ、フィードスクリュー回転数１４ｒｐｍ、引き取り速度１．０ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅１１０ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0140] 比較例１０６

（ポリアミド化合物の常圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したセバシン酸（伊藤製油（株）製）１７０００ｇ（８４．１ｍｏｌ）、次亜リン酸ナトリウム１３．１ｇ（０．１２４ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム６．８１ｇ（０．０８３０ｍｏｌ）を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）１１３９１．０ｇ（８３．６ｍｏｌ）を撹拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を２６０℃として４０分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２５ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0141] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミド化合物を仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量%以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレ

ット温度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約１５分かけてペレット温度を１７０℃まで昇温した後、１７０℃で２４０分保持した。次いで、系内に純度が９９容量%以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してＮ－ＭＸＤ１０（ポリアミド化合物１２５）を得た。

[0142] （ポリアミド化合物の無延伸フィルム作製）

ポリアミド化合物１２５の１００質量部に対し、ＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）を５質量部となるようにドライブレンドし添加した。得られたブレンド物同士が共重合しないように、１５ｍｍφの小型の単軸押出機を用いて、押出温度２４０℃、スクリュー回転数３０ｒｐｍ、フィードスクリュー回転数１４ｒｐｍ、引き取り速度１．０ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅１１０ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0143] 比較例１０７

（ポリアミド化合物の常圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したドデカン二酸（宇部興産（株）製）１７５００ｇ（７６．０ｍｏｌ）、次亜リン酸ナトリウム１２．９ｇ（０．１２２ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム６．７３ｇ（０．０８２０ｍｏｌ）を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）１０３０２．３ｇ（７５．６ｍｏｌ）を撹拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を２６０℃として４０分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２４ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0144] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミド化合物を仕

込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量%以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレット温度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約１０分かけてペレット温度を１６０℃まで昇温した後、１６０℃で４２０分保持した。次いで、系内に純度が９９容量%以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してＮ－ＭＸＤ１２（ポリアミド化合物１２６）を得た。

[0145] （ポリアミド化合物の無延伸フィルム作製）

ポリアミド化合物１２６の１００質量部に対し、ＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）を５質量部となるようにドライブレンドし添加した。得られたブレンド物同士が共重合しないように、１５ｍｍφの小型の単軸押出機を用いて、押出温度２３０℃、スクリュー回転数３０ｒｐｍ、フィードスクリュー回転数１２ｒｐｍ、引き取り速度１．０ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅１１０ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0146] [表1-1]

表1

	ポリアミド	アミノ酸含有率 (mol%)	相対粘度	Tg (℃)	Tm (℃)	YI	酸素吸収量 (cc/g) 40℃、28日後	酸素吸収速度 (cc/(m²·day)) 40℃、28日後	フィルムの酸素透過係数**	官能試験評価	引張破断強度 (MPa)		Haze
											酸素吸収前	酸素吸収後	
実施例101	DL-ｱﾗﾆﾝ 共重合N-MXD6	5.3	2.6	86	225	16	26	110	0.001	1	74	70	1.9
実施例102	D-ｱﾗﾆﾝ 共重合N-MXD6	5.3	2.6	86	225	16	25	109	0.001	1	75	70	2.0
実施例103	L-ｱﾗﾆﾝ 共重合N-MXD6	5.3	2.6	86	225	18	25	112	0.001	1	74	69	2.0
実施例104	DL-AABA*1) 共重合N-MXD6	2.6	2.6	86	231	13	14	45	0.005	1	80	75	2.2
実施例105	DL-AABA*1) 共重合N-MXD6	5.3	2.6	85	224	16	26	70	0.001	1	76	70	2.4
実施例106	DL-AABA*1) 共重合N-MXD6	11.1	2.2	84	207	18	30	82	0.001	1	74	64	2.6
実施例107	DL-AABA*1) 共重合N-MXD6	25	2.0	82	N.D.	23	35	101	0.001	1	65	60	2.7
実施例108	DL-ﾊﾞﾘﾝ 共重合N-MXD6	2.6	2.6	86	231	13	14	94	0.001	1	75	70	2.0
実施例109	DL-ﾛｲｼﾝ 共重合N-MXD6	2.6	2.6	86	231	13	15	86	0.001	1	76	71	2.0
実施例110	DL-ｾｰﾛｲｼﾝ 共重合N-MXD6	2.6	2.6	86	231	13	15	68	0.001	1	77	72	1.9

**) 酸素透過係数の単位：cc・mm/(m²・day・atm)

*1) DL－AABA：DL－2－アミノ酪酸

N.D. = Not Ditected

[0147] [表1-2]

表1(続き)

	ポリアミド	アミノ酸含有率(mol%)	相対粘度	Tg(℃)	Tm(℃)	YI	酸素吸収量(cc/g) 40℃、28日後	酸素吸収速度(cc/(m²·day)) 40℃、28日後	フィルムの酸素透過係数**	官能試験評価	引張破断強度(MPa) 酸素吸収前	引張破断強度(MPa) 酸素吸収後	Haze
実施例111	DL-Phe*2) 共重合N-MXD6	2.6	2.6	86	231	19	12	90	0.001	1	79	73	2.0
実施例112	DL-アラニン 共重合N-MXD10	2.6	2.6	61	186	13	13	34	0.2	1	37	32	2.0
実施例113	DL-アラニン 共重合N-MXD12	2.6	2.6	57	184	11	10	26	0.7	1	30	25	2.0
実施例114	DL-アラニン 共重合N-MXD6	5.3	1.7	86	225	16	23	—	—	1	—	—	—
実施例115	DL-アラニン 共重合N-MXD6	5.3	1.3	86	225	9	23	—	—	1	—	—	—
実施例116	DL-アラニン 共重合N-MXD6	5.3	3.4	86	225	20	27	105	0.001	1	83	79	1.8
実施例117	DL-アラニン 共重合N-MXD6	5.3	2.5	86	225	8	25	110	0.001	1	88	77	1.9
実施例118	DL-アラニン 共重合N-MXD6	5.3	2.6	86	225	6	27	97	0.001	1	75	69	2.0
実施例119	DL-アラニン 共重合N-MXD6	11.1	2.3	85	207	9	27	118	0.001	1	77	68	1.7
実施例120	DL-アラニン 共重合N-MXD6	5.3	2.6	86	225	3	28	98	0.001	1	74	67	1.8
実施例121	DL-アラニン 共重合N-MXD6	11.1	2.3	86	207	8	28	120	0.001	1	76	68	1.8

**)酸素透過係数の単位:cc・mm/(m²・day・atm)
*2)DL-Phe:DL-フェニルアラニン

[0148] [表1-3]

表1(続き)

	ポリアミド	アミノ酸含有率(mol%)	相対粘度	Tg(℃)	Tm(℃)	YI	酸素吸収量(cc/g) 40℃、28日後	酸素吸収速度(cc/(m²·day)) 40℃、28日後	フィルムの酸素透過係数**	官能試験評価	引張破断強度(MPa) 酸素吸収前	引張破断強度(MPa) 酸素吸収後	Haze
比較例101	ｸﾞﾘｼﾝ 共重合N-MXD6	2.6	2.6	86	231	11	1	5	0.08	1	82	80	1.8
比較例102	AIB*3) 共重合N-MXD6	2.6	2.6	86	231	12	0	0	0.08	1	79	76	2.0
比較例103	N-MXD6 (Co混合)*4)	0	2.6	87	237	-1	20	38	0.001	2	83	0	1.9
比較例104	N-MXD6 (Co+PB混合)*5)	0	2.6	87	237	5	42	77	0.001	3	78	18	2.5
比較例105	N-MXD6 (DL-アラニン混合)*6)	0	2.6	87	237	24	1	0	0.09	1	83	83	1.9
比較例106	N-MXD10 (DL-アラニン混合)*6)	0	2.6	51	192	21	0	0	1.6	1	39	39	2.0
比較例107	N-MXD12 (DL-アラニン混合)*6)	0	2.6	54	187	20	0	0	2.9	1	32	32	1.9

**)酸素透過係数の単位:cc・mm/(m²・day・atm)
*3)AIB:2-アミノイソ酪酸
*4)Co 400ppm を混合
*5)Co 400ppm 及び マレイン酸変性ポリブタジエン 5質量部 を混合
*6)DL-アラニン 5質量部 を混合

[0149] 単一のラクタムやα, ω-アミノカルボン酸モノマーの繰返し単位からなるポリアミド化合物やジアミンとジカルボン酸の繰返し単位からなるポリアミド化合物に他のモノマー成分が共重合されると、通常、融点低下や、ガラ

ス転移温度の変化がみられる。実施例１０１～１２１並びに比較例１０１及び１０２では、単一の融解ピークが得られ、融点も低下していることから、α－アミノ酸が共重合されていることがわかる。一方、比較例１０３～１０７では、融点の低下が見られず、他成分との共重合は起きていないことがわかる。

[0150] ３級水素を有しないα－アミノ酸を共重合したポリアミド化合物は、酸素吸収性能が不十分であった（比較例１０１及び１０２）。また、コバルト化合物を混合した従来のポリアミド組成物は、酸素吸収性能及び良好な酸素透過係数を示すが、透明性は良好であるものの、コバルト化合物を添加したことにより、青味がかった色をしており、臭気もポリブタジエンを用いたものは特に多く発生した。さらに、酸素吸収後のフィルムは劣化して形状を保持できず、包装容器用途では必ずしも好ましくない（比較例１０３及び１０４）。また、３級水素を有するα－アミノ酸を共重合せずに混合しただけのポリアミド組成物は、酸素吸収性能を示さなかった（比較例１０５～１０７）。

これらに対し、３級水素を有するα－アミノ酸を共重合したポリアミド化合物は、金属を用いることなく十分な酸素吸収性能を発現することができ、しかも不快な臭気を発生することがない（実施例１０１～１２１）。特に、フィルムサンプルの場合、フィルムの酸素透過係数も良好で、透明性も良好であり、更に酸素吸収後の機械物性も保持できている（実施例１０１～１１３及び１１６～１２１）。

なお、実施例１０１～１０３の対比からα－アミノ酸の光学異性体が酸素吸収性能に及ぼす影響はないことがわかる。また、実施例１０４～１０７の対比からα－アミノ酸の共重合率を増加することで酸素吸収性能が向上することがわかる。さらに、実施例１０１及び１１４～１１６の対比から、相対粘度が酸素吸収性能に及ぼす影響はないことがわかる。さらに、実施例１０１～実施例１１４に比べ、溶融重合温度を下げた実施例１１５及び１１７は、ＹＩを低減できることがわかる。また、加圧塩法にて重合した実施例１１

８～１１９及び加圧滴下法にて重合した実施例１２０～１２１においても、ＹＩを低減できることがわかる。

[0151] 実施例１２２～１３１

（２軸延伸フィルム）

実施例１０１、１０４～１０７及び１１７～１２１で得られたポリアミド化合物１０１、１０４～１０７及び１１７～１２１のペレットを用いて、実施例１０１と同様の方法により厚さ約２５０μｍの無延伸フィルムを得た。このフィルムを（株）東洋精機製作所製の二軸延伸装置（テンター法）を用いて、延伸温度１３０℃でＭＤ方向に４倍、ＴＤ方向に４倍延伸し、２００℃で３０秒熱固定し、約１５μｍの２軸延伸フィルムを得た。この２軸延伸フィルムを連続２０枚試作時の破断回数を評価し成形し易さの基準とした。また、２軸延伸フィルムの初期の酸素透過係数、初期の酸素透過係数を完全に保持した期間、及びフィルムのＨａｚｅを測定した。結果を表２に示す。

[0152] [表2]

表2

	ポリアミド	アミノ酸含有率(mol%)	重合方法(重合温度)	2軸延伸フィルム20枚試作時の破断回数(回)	フィルムの初期酸素透過係数**)	初期酸素透過係数の保持日数(日)	Haze
実施例122	DL-アラニン共重合N-MXD6	5.3	常圧滴下法(260℃)	5	0.05	26	1.5
実施例123	AIB*3)共重合N-MXD6	2.6	常圧滴下法(260℃)	3	0.08	15	1.7
実施例124	AIB*3)共重合N-MXD6	5.3	常圧滴下法(260℃)	4	0.05	24	1.8
実施例125	AIB*3)共重合N-MXD6	11.1	常圧滴下法(260℃)	4	0.05	56	1.4
実施例126	AIB*3)共重合N-MXD6	25	常圧滴下法(260℃)	6	0.03	67	1.4
実施例127	DL-アラニン共重合N-MXD6	5.3	常圧滴下法(230℃)	3	0.05	26	1.5
実施例128	DL-アラニン共重合N-MXD6	5.3	加圧塩法(230℃)	1	0.05	26	1.4
実施例129	DL-アラニン共重合N-MXD6	11.1	加圧塩法(230℃)	1	0.05	54	1.3
実施例130	DL-アラニン共重合N-MXD6	5.3	加圧滴下法(230℃)	0	0.05	26	1.3
実施例131	DL-アラニン共重合N-MXD6	11.1	加圧滴下法(230℃)	1	0.05	56	1.4

**)酸素透過係数の単位:cc・mm/(m^2・day・atm)

*3)AIB:2－アミノイソ酪酸

[0153] 表２から、加圧塩法にて重合した実施例１２８～１２９及び加圧滴下法にて重合した実施例１３０～１３１では、２軸延伸フィルム時に破断を起こすようなフィッシュアイやゲルも少なく、より安定的な性状のものが得られることがわかる。

[0154] 実施例２０１

（ポリアミド化合物の常圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸（旭化成ケミカルズ（株）製）１３０００ｇ（８８．９ｍｏｌ）、高純度イソフタル酸（エイ・ジイ・インタナショナル・ケミカル（株）製）７７７．８ｇ（４．７ｍｏｌ）、α－アミノ酸としてＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）１４７２．１ｇ（１６．５２ｍｏｌ）、次亜リン酸ナトリウム１２．５７ｇ（０．１１９ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム６．５２ｇ（０．０７９５ｍｏｌ）を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン（ＭＸＤＡ、三菱ガス化学（株）製）１２７１０ｇ（９３．３ｍｏｌ）を撹拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を２６０℃として４０分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２４．３ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0155] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミド化合物を仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量%以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレット温度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約７０分かけてペレット温度を２００℃まで昇温した

後、２００℃で３０分保持した。次いで、系内に純度が９９容量%以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２０１）を得た。

[0156] ポリアミド化合物２０１の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図２に示す。図２の１．５～１．７ｐｐｍ付近の吸収ピークは、アジピン酸のカルボニル基に隣接していないメチレン基の水素に由来する吸収ピークａ２及びＤＬ－アラニンのメチル基の水素に由来する吸収ピークｂ２であり、吸収ピークａ２及びｂ２が重なって現れている。なお、図２では、吸収ピークａ２と吸収ピークｂ２とのそれぞれを加算したときの積分強度を示している。また、２．５ｐｐｍ付近の吸収ピークは、アジピン酸のカルボニルに隣接するメチレン基の水素に由来する吸収ピークｃ２である。また、４．５ｐｐｍ付近の吸収ピークは、アジピン酸が隣接しているときのメタキシリレンジアミンのベンジルメチレン基の水素に由来する吸収ピークｄ２であり、４．７ｐｐｍ付近の吸収ピークは、イソフタル酸が隣接しているときのメタキシリレンジアミンのベンジルメチレン基の水素に由来する吸収ピークｅ２である。なお、図２では、吸収ピークｄ２と吸収ピークｅ２とのそれぞれを加算したときの積分強度を示している。さらに、７．４ｐｐｍ付近の吸収ピークは、メタキシリレンジアミン及びイソフタル酸のベンゼン環の水素に由来する吸収ピークｆ２である。

[0157] ポリアミド化合物中のＤＬ－アラニン単位の量は、各ピークの積分強度比から下記式により算出される。

[数2]

$$\text{ポリアミド化合物中のDL－アラニン単位の量（モル%）} = \frac{(a2+b2-c2)/3}{[(a2+b2-c2)/3]+(c2/4)+(f2/4)} \times 100$$

また、ポリアミド化合物中のイソフタル酸単位の量は、下記式により算出される。

[数3]

$$\text{ポリアミド化合物中のイソフタル酸単位の量（モル%）} = \frac{(d2+e2-c2)/4}{[(a2+b2-c2)/3]+(c2/4)+(f2/4)} \times 100$$

[0158] 以上の計算から、ポリアミド化合物２０１には、ＤＬ－アラニン単位が約８．１ｍｏｌ％（計算上は、９．１ｍｏｌ％）、イソフタル酸単位が約２．３ｍｏｌ％（計算上は、２．０ｍｏｌ％）含まれていることを同定した。よってポリアミド化合物２０１は、ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４３．７／４５．９／２．３／８．１（ｍｏｌ％）であることを同定した。

以下の実施例及び比較例においても、同様の手法により、調製したポリアミド化合物の成分組成の定量を実施した。

[0159] （ポリアミド化合物の無延伸フィルム作製）

ポリアミド化合物２０１のペレットを２５ｍｍφ単軸押出機により、押出温度２６０℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、引き取り速度１．２ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅２００ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0160] 実施例２０２

α－アミノ酸をＤＬ－２－アミノ酪酸（ＤＬ－ＡＡＢＡ、（株）日本ファインケム製、精製品）に変更し、その添加量をポリアミド化合物中の含有率が２．６ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、ＤＬ－２－アミノ酪酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２０２：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アミノ酪酸単位＝４８．６／４６．４／２．４／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0161] 実施例２０３

α－アミノ酸をＤＬ－バリン（Ｓｉｎｏｇｅｌ Ａｍｉｎｏ Ａｃｉｄ Ｃｏ．，Ｌｔｄ製）に変更したこと以外は実施例２０２と同様の方法で、ＤＬ－バリン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２０３：ＭＸＤＡ単位

／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－バリン単位＝４８．６／４６．４／２．４／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0162] 実施例２０４

α－アミノ酸をＤＬ－ロイシン（Ｎｉｎｇｂｏ Ｈａｉｓｈｕｏ Ｂｉｏ－ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ製）に変更したこと以外は実施例２０２と同様の方法で、ＤＬ－ロイシン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２０４：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－ロイシン単位＝４８．６／４６．４／２．４／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0163] 実施例２０５

α－アミノ酸をＤＬ－フェニルアラニン（ＤＬ－Ｐｈｅ、Ｓｉｎｏｇｅｌ Ａｍｉｎｏ Ａｃｉｄ Ｃｏ．，Ｌｔｄ製）に変更したこと以外は実施例２０２と同様の方法で、ＤＬ－フェニルアラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２０５：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－フェニルアラニン単位＝４８．６／４６．４／２．４／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0164] 実施例２０６

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が２．６ｍｏｌ％となるように変更し、高純度イソフタル酸を高純度テレフタル酸（ＰＴＡ、三菱ガス化学（株）製）に変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｔ（ポリアミド化合物２０６：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／テレフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４８．６／４６．４／２．４／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0165] 実施例２０７

高純度イソフタル酸を２，６－ナフタレンジカルボン酸（ＮＤＣＡ、三菱ガス化学（株）製）に変更したこと以外は実施例２０６と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｎ（ポリアミド化合物２０７：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＮＤＣＡ単位／ＤＬ－アラニン単位＝４８．６／４６

．４／２．４／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0166] 実施例２０８

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が２．６ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２０８：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４８．６／４６．４／２．４／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0167] 実施例２０９

高純度イソフタル酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が４．９ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０８と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２０９：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４８．６／４３．９／４．９／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0168] 実施例２１０

高純度イソフタル酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が７．３ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０８と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２１０：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４８．６／４１．５／７．３／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0169] 実施例２１１

高純度イソフタル酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が１４．６ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０８と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２１１：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４８．６／３４．２／１４．６／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0170] 実施例２１２

高純度イソフタル酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が４．６ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、ＤＬ－

アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２１２：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４５．９／４１．４／４．６／８．１（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0171] 実施例２１３

高純度イソフタル酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が６．９ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２１３：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４５．９／３９．１／６．９／８．１（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0172] 実施例２１４

高純度イソフタル酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が１３．８ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２１４：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４５．９／３２．２／１３．８／８．１（ｍｏｌ％））を得た。なお、重合において分子量が十分に上がらなかったため、前述の無延伸フィルムでの酸素透過係数及びＨａｚｅの測定、並びに引張試験は行わなかった。

[0173] 実施例２１５

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が１７．７ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２１５：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４１．１／３９．１／２．１／１７．７（ｍｏｌ％））を得た。なお、重合において分子量が十分に上がらなかったため、前述の無延伸フィルムでの酸素透過係数及びＨａｚｅの測定、並びに引張試験は行わなかった。

[0174] 実施例２１６

高純度イソフタル酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が４．１ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２１５と同様の方法で、ＤＬ－

アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２１６：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４１．１／３７．１／４．１／１７．７（ｍｏｌ％））を得た。なお、重合において分子量が十分に上がらなかったため、前述の無延伸フィルムでの酸素透過係数及びＨａｚｅの測定、並びに引張試験は行わなかった。

[0175] 実施例２１７

高純度イソフタル酸の添加量をポリアミド化合物中の含有率が６．２ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２１５と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２１７：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４１．１／３５．０／６．２／１７．７（ｍｏｌ％））を得た。なお、重合において分子量が十分に上がらなかったため、前述の無延伸フィルムでの酸素透過係数及びＨａｚｅの測定、並びに引張試験は行わなかった。

[0176] 実施例２１８

アジピン酸をセバシン酸（伊藤製油（株）製）に変更したこと以外は実施例２０８と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ１０Ｉ（ポリアミド化合物２１８：ＭＸＤＡ単位／セバシン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４８．６／４６．４／２．４／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0177] 実施例２１９

アジピン酸をドデカン二酸（宇部興産（株）製）に変更したこと以外は実施例２０８と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ１２Ｉ（ポリアミド化合物２１９：ＭＸＤＡ単位／ドデカン二酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝４８．６／４６．４／２．４／２．６（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0178] 実施例２２０

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が３１．６ｍｏｌ％となるように変更し、イソフタル酸の添加量をポリアミド化合物中の含有

率が、１５．４ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２２０：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＤＬ－アラニン単位＝３４．１／１８．９／１５．４／３１．６（ｍｏｌ％））を得た。なお、重合において分子量が十分に上がらなかったため、前述の無延伸フィルムでの酸素透過係数及びＨａｚｅの測定、並びに官能試験及び引張試験は行わなかった。

[0179] 比較例２０１

（ポリアミド化合物の常圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸（旭化成ケミカルズ（株）製）１３０００ｇ（８８．９ｍｏｌ）、高純度イソフタル酸（エイ・ジイ・インタナショナル・ケミカル（株）製）７７７．９ｇ（４．６８ｍｏｌ））、次亜リン酸ナトリウム１１．９６ｇ（０．１１３ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム６．２１ｇ（０．０７５６ｍｏｌ）を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）１２７１０ｇ（９３．４ｍｏｌ）を撹拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を２６０℃として４０分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２３．２ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0180] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミドを仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量％以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレット温

度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約７０分かけてペレット温度を２００℃まで昇温した後、２００℃で３０分保持した。次いで、系内に純度が９９容量%以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却して、Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２２１：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位＝４９．９／４７．６／２．５（ｍｏｌ%））を得た。

[0181] （ポリアミド化合物の無延伸フィルム作製）

ポリアミド化合物２２１のペレットを２５ｍｍφ単軸押出機により、押出温度２６０℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、引き取り速度１．２ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅２００ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0182] 比較例２０２

アジピン酸をセバシン酸（伊藤製油（株）製）に変更したこと以外は比較例２０１と同様の方法で、Ｎ－ＭＸＤ１０Ｉ（ポリアミド化合物２２２：ＭＸＤＡ単位／セバシン酸単位／イソフタル酸単位＝４９．９／４７．６／２．５（ｍｏｌ%））及び無延伸フィルムを得た。

[0183] 比較例２０３

アジピン酸をドデカン二酸（宇部興産（株）製）に変更したこと以外は比較例２０１と同様の方法で、Ｎ－ＭＸＤ１２Ｉ（ポリアミド化合物２２３：ＭＸＤＡ単位／ドデカン二酸単位／イソフタル酸単位＝４９．９／４７．６／２．５（ｍｏｌ%））及び無延伸フィルムを得た。

[0184] 比較例２０４

α－アミノ酸をα位に２級水素を持つグリシン（（株）東京化成工業製、試薬）に変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、グリシン共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２２４：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／グリシン単位＝４５．９／４３．７／２．３／８．１（ｍｏｌ%））及び無延伸フィルムを得た。

[0185] 比較例２０５

α－アミノ酸をα位に水素を持たない２－アミノイソ酪酸（２－アミノ－２－メチルプロパン酸、ＡＩＢ、（株）日本ファインケム製、精製品）に変更したこと以外は実施例２０１と同様の方法で、２－アミノイソ酪酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６Ｉ（ポリアミド化合物２２５：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／イソフタル酸単位／ＡＩＢ単位＝４５．９／４３．７／２．３／８．１（ｍｏｌ％））及び無延伸フィルムを得た。

[0186] 比較例２０６

ポリアミド化合物２２１に対し、ステアリン酸コバルトを、樹脂組成物中のコバルト含有量が４００ｐｐｍとなるように添加し、ドライブレンドした。得られたブレンド物を、３０ｍｍφ２軸押出機により、押出温度２６０℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、フィードスクリュー回転数１２ｒｐｍ、引き取り速度１．８ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅２００ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0187] 比較例２０７

ポリアミド化合物２２１の１００質量部に対し、マレイン酸変性ポリブタジエン（ＰＢ）（日本石油化学（株）製、商品名：Ｍ－２０００－２０）５質量部、及びステアリン酸コバルトを、樹脂組成物中のコバルト含有量が４００ｐｐｍとなるように添加し、ドライブレンドした。得られたブレンド物を、３０ｍｍφ２軸押出機により、押出温度２６０℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍ、フィードスクリュー回転数１４ｒｐｍ、引き取り速度２．０ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅２００ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0188] 比較例２０８

ポリアミド化合物２２１の１００質量部に対し、ＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）を、樹脂組成物中のＤＬ－アラニン含有量が５質量部となるように添加し、ドライブレンドした。得られたブレンド物同士が共重合しないように、１５ｍｍφの小型の単軸押出機を用いて、押出温度２４０℃、スクリュー回転数３０ｒｐｍ、フィードスクリュー回転数１４ｒｐｍ、

引き取り速度１．０ｍ／ｍｉｎで製膜し、幅１１０ｍｍ、厚み９５～１０５μｍの無延伸フィルムを作製した。

[0189] [表3-1]

表3

	ポリアミド	アミノ酸含有率 (mol%)	芳香族ジカルボン酸共重合率 (mol%)	相対粘度	Tg (℃)	Tm (℃)	酸素吸収量 (cc/g) 40℃、28日後	フィルムの酸素透過係数**	官能試験評価	引張破断強度 (MPa)		Haze
										酸素吸収前	酸素吸収後	
実施例201	DL-アラニン共重合N-MXD6I	8.1	2.3	2.0	90	N.D.	18	0.001	1	79	68	1.9
実施例202	DL-AABA*1) 共重合N-MXD6I	2.6	2.4	2.6	90	225	10	0.003	1	79	71	1.2
実施例203	DL-バリン共重合N-MXD6I	2.6	2.4	2.6	90	224	8	0.003	1	77	69	1.1
実施例204	DL-ロイシン共重合N-MXD6I	2.6	2.4	2.2	90	226	8	0.003	1	76	68	1.1
実施例205	DL-Phe*2) 共重合N-MXD6I	2.6	2.4	2.6	91	225	9	0.002	1	79	72	1.9
実施例206	DL-アラニン共重合N-MXD6T	2.6	2.4	2.4	90	225	9	0.002	1	81	73	1.5
実施例207	DL-アラニン共重合N-MXD6N	2.6	2.4	2.3	94	220	9	0.002	1	84	74	2.1
実施例208	DL-アラニン共重合N-MXD6I	2.6	2.4	2.6	90	225	12	0.001	1	79	68	1.5
実施例209	DL-アラニン共重合N-MXD6I	2.6	4.9	2.6	94	221	9	0.001	1	80	73	1.3
実施例210	DL-アラニン共重合N-MXD6I	2.6	7.3	2.4	98	N.D.	8	0.003	1	71	60	1.2
実施例211	DL-アラニン共重合N-MXD6I	2.6	14.6	2.2	110	N.D.	8	0.004	1	70	62	1.0

**)酸素透過係数の単位：cc・mm/(m^2・day・atm)
*1)DL－AABA：DL－２－アミノ酪酸
*2)DL－Phe：DL－フェニルアラニン
N.D. = Not Ditected

[0190]

[表3-2]

表3(続き)

	ポリアミド	アミノ酸含有率 (mol%)	芳香族ジカルボン酸共重合率 (mol%)	相対粘度	Tg (℃)	Tm (℃)	酸素吸収量 (cc/g) 40℃、28日後	フィルムの酸素透過係数**	官能試験評価	引張破断強度 (MPa)		Haze
										酸素吸収前	酸素吸収後	
実施例212	DL-アラニン共重合N-MXD6I	8.1	4.6	2.1	94	N.D.	19	0.001	1	80	70	1.8
実施例213	DL-アラニン共重合N-MXD6I	8.1	6.9	1.9	98	N.D.	18	0.001	1	76	63	2.3
実施例214	DL-アラニン共重合N-MXD6I	8.1	13.8	1.6	110	N.D.	17	—	1	—	—	—
実施例215	DL-アラニン共重合N-MXD6I	17.7	2.1	1.5	90	N.D.	36	—	1	—	—	—
実施例216	DL-アラニン共重合N-MXD6I	17.7	4.1	1.5	94	N.D.	36	—	1	—	—	—
実施例217	DL-アラニン共重合N-MXD6I	17.7	6.2	1.5	98	N.D.	36	—	1	—	—	—
実施例218	DL-アラニン共重合N-MXD10I	2.6	2.4	2.3	63	185	10	0.8	1	40	32	2.2
実施例219	DL-アラニン共重合N-MXD12I	2.6	2.4	2.3	56	182	12	1.7	1	35	28	1.5
実施例220	DL-アラニン共重合N-MXD6I	31.6	15.4	1.2	N.D.	N.D.	83	—	—	—	—	—

**)酸素透過係数の単位:cc・mm/(m^2・day・atm)
N.D. = Not Ditected

[0191] [表3-3]

表3(続き)

	ポリアミド	アミノ酸含有率 (mol%)	芳香族ジカルボン酸共重合率 (mol%)	相対粘度	Tg (℃)	Tm (℃)	酸素吸収量 (cc/g) 40℃、28日後	フィルムの酸素透過係数**	官能試験評価	引張破断強度 (MPa)		Haze
										酸素吸収前	酸素吸収後	
比較例201	N-MXD6I	0	2.5	2.6	91	229	0	0.07	1	82	80	1.8
比較例202	MXD10I	0	2.5	2.6	64	187	0	1.9	1	247	246	1.3
比較例203	MXD12I	0	2.5	2.6	57	189	0	2.8	1	250	250	1.2
比較例204	グリシン共重合N-MXD6I	8.1	2.3	2.5	90	N.D.	2	0.07	1	83	80	1.8
比較例205	AIB*3)共重合N-MXD6I	8.1	2.3	2.6	90	N.D.	0	0.08	1	79	77	1.7
比較例206	N-MXD6I(Co混合)*4)	0	2.5	2.6	91	229	12	0.001	2	83	0	1.9
比較例207	N-MXD6I(Co+PB混合)*5)	0	2.5	2.6	91	229	17	0.001	3	78	18	2.5
比較例208	N-MXD6I(DL-アラニン混合)*6)	0	2.5	2.6	91	229	0	0.07	1	83	83	1.9

**)酸素透過係数の単位:cc・mm/(m^2・day・atm)
*3)AIB:2-アミノイソ酪酸
*4)Co 400ppm を混合
*5)Co 400ppm 及び マレイン酸変性ポリブタジエン 5質量部 を混合
*6)DL-アラニン 5質量部 を混合
N.D. = Not Ditected

[0192] 芳香族ジカルボン酸のみを共重合したポリアミド化合物は、酸素吸収性能が不十分であった（比較例２０１～２０３）。また、３級水素を有さないα-アミノ酸を共重合したポリアミド化合物でも、同様に、酸素吸収性能が不

十分であった（比較例２０４及び２０５）。また、コバルト化合物を混合した従来のポリアミド組成物は、酸素吸収性能及び良好な酸素透過係数を示すが、透明性は良好であるものの、コバルト化合物を添加したことにより、青味がかった色をしており、臭気もポリブタジエンを用いたものは特に多く発生した。さらに、酸素吸収後のフィルムは劣化して形状を保持できず、包装容器用途では必ずしも好ましくない（比較例２０６及び２０７）。また、３級水素を有するα－アミノ酸を共重合せずに混合しただけのポリアミド組成物は、酸素吸収性能を示さなかった（比較例２０８）。

これらに対し、３級水素を有するα－アミノ酸及び芳香族ジカルボン酸を共重合したポリアミド化合物は、金属を用いることなく十分な酸素吸収性能を発現することができ、しかも不快な臭気を発生することがない（実施例２０１～２２０）。特に、フィルムサンプルの場合、フィルムの酸素透過係数も良好で、透明性も良好であり、更に酸素吸収後の機械物性も保持できている（実施例２０１～２１３、２１８及び２１９）。また、実施例２２０のポリアミド化合物は、分子量は上昇しなかったものの、非常に良好な酸素吸収性能を示した。

なお、直鎖脂肪族ジカルボン酸成分としてセバシン酸又はドデカン二酸を用いた実施例２１８及び２１９は、アジピン酸を用いた実施例に比べると酸素吸収性能が低いが、３級水素を有するα－アミノ酸を共重合しないＮ－ＭＸＤ１０Ｉ（比較例２０２）又はＮ－ＭＸＤ１２Ｉ（比較例２０３）に比べると優れた酸素吸収性能を有することがわかる。

[0193] 実施例３０１

（ポリアミド化合物の常圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸（旭化成ケミカルズ（株）製）１３０００ｇ（８９．０ｍｏｌ）、ＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）８８０．５６ｇ（９．８８ｍｏｌ）、ε－カプロラクタム（宇部興産株式会社製）４３１４．１０ｇ（３８．１ｍｏｌ

）、次亜リン酸ナトリウム１３．７５ｇ（０．１３ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム７．１３ｇ（０．０８７ｍｏｌ）を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）１２４３３ｇ（８８．７ｍｏｌ）を撹拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を２６０℃として４０分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２６ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0194] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミド及び水０．５質量%を仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量%以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレット温度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約７０分かけてペレット温度を１８０℃まで昇温した後、１８０℃で３０分保持した。次いで、系内に純度が９９容量%以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３０１：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ%））を得た。

[0195] 実施例３０２

ＤＬ－アラニンをＤ－アラニンに変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、Ｄ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３０２：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／Ｄ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ%））を得た。

[0196] 実施例３０３

ＤＬ－アラニンをＬ－アラニンに変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、Ｌ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３０３：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／Ｌ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ％））を得た。

[0197] 実施例３０４

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が０．８ｍｏｌ％となるように変更し、ε－カプロラクタムの添加量をポリアミド化合物中の含有率が１７．５ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３０４：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝４０．８／４０．９／０．８／１７．５（ｍｏｌ％））を得た。

[0198] 実施例３０５

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が１５．０ｍｏｌ％となるように変更し、ε－カプロラクタムの添加量をポリアミド化合物中の含有率が１５．０ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３０５：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝３４．８／３５．２／１５．０／１５．０（ｍｏｌ％））を得た。

[0199] 実施例３０６

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が２９．２ｍｏｌ％となるように変更し、ε－カプロラクタムの添加量をポリアミド化合物中の含有率が１２．５ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３０６：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝２８．９／２９．３／２９．３／１２．５（ｍｏｌ％））を得た。

[0200] 実施例３０７

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が４９．２ｍｏｌ％となるように変更し、ε－カプロラクタムの添加量をポリアミド化合物中の含有率が９．０ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３０７：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝２０．７／２１．１／４９．２／９．０（ｍｏｌ％））を得た。

[0201] 実施例３０８

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が３．６ｍｏｌ％となるように変更し、ε－カプロラクタムの添加量をポリアミド化合物中の含有率が３２．２ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３０８：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝３２．０／３２．２／３．６／３２．２（ｍｏｌ％））を得た。

[0202] 実施例３０９

ＤＬ－アラニンの添加量をポリアミド化合物中の含有率が５．０ｍｏｌ％となるように変更し、ε－カプロラクタムの添加量をポリアミド化合物中の含有率が５．０ｍｏｌ％となるように変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３０９：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝４４．９／４５．１／５．０／５．０（ｍｏｌ％））を得た。

[0203] 実施例３１０

ε－カプロラクタムをラウロラクタム（宇部興産（株）製）に変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，１２（ポリアミド化合物３１０：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ラウロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．

９（ｍｏｌ％））を得た。

[0204] 実施例３１１

α－アミノ酸をＤＬ－２－アミノ酪酸（ＤＬ－ＡＡＢＡ、（株）日本ファインケム製、精製品）に変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－２－アミノ酪酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３１１：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－ＡＡＢＡ単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ％））を得た。

[0205] 実施例３１２

α－アミノ酸をＤＬ－ロイシン（Ｎｉｎｇｂｏ Ｈａｉｓｈｕｏ Ｂｉｏ－ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ製）に変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－ロイシン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３１２：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－ロイシン単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ％））を得た。

[0206] 実施例３１３

α－アミノ酸をＤＬ－フェニルアラニン（ＤＬ－Ｐｈｅ、Ｓｉｎｏｇｅｌ Ａｍｉｎｏ Ａｃｉｄ Ｃｏ．，Ｌｔｄ製）に変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－フェニルアラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３１３：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＤＬ－フェニルアラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ％））を得た。

[0207] 実施例３１４

アジピン酸をセバシン酸（伊藤製油（株）製）に変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ１０，６（ポリアミド化合物３１４：ＭＸＤＡ単位／セバシン酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ％））を得た。

[0208] 実施例３１５

アジピン酸をドデカン二酸（宇部興産（株）製）に変更したこと以外は実

施例３０１と同様の方法で、ＤＬ－アラニン共重合Ｎ－ＭＸＤ１２，６（ポリアミド化合物３１５：ＭＸＤＡ単位／ドデカン二酸単位／ＤＬ－アラニン単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ％））を得た。

[0209] 比較例３０１

（ポリアミド化合物の常圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸（旭化成ケミカルズ（株）製）１３０００ｇ（８９．０ｍｏｌ）、ε－カプロラクタム（宇部興産（株）製）４３１４．１ｇ（３８．１ｍｏｌ）、次亜リン酸ナトリウム１３．４ｇ（０．１３ｍｏｌ）、酢酸ナトリウム６．９ｇ（０．０８４ｍｏｌ）を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン（ＭＸＤＡ）（三菱ガス化学（株）製）１２４３７ｇ（８８．７ｍｏｌ）を撹拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの滴下終了後、内温を２６０℃として４０分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約２６ｋｇのポリアミド化合物を得た。

[0210] （ポリアミド化合物の固相重合）

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミド及び、水０．５質量％を仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が９９容量％以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約１５０分かけてペレット温度を１５０℃に昇温した。ペレット温度が１５０℃に達した時点で系内の圧力を１ｔｏｒｒ以下に減圧した。さらに昇温を続け、約７０分かけてペレット温度を１８０℃まで昇温した後、１８０℃で３０分保持した。次いで、系内に純度が９９

容量%以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してＮ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３１６：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ε－カプロラクタム単位＝４１．１／４１．２／１７．７（ｍｏｌ％））を得た。

[0211] 比較例３０２

ＤＬ－アラニンをα位に２級水素を持つグリシン（（株）東京化成工業製）に変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、グリシン共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３１７：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／グリシン単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ％））を得た。

[0212] 比較例３０３

ＤＬ－アラニンをα位に水素を持たない２－アミノイソ酪酸（２－アミノ－２－メチルプロパン酸、ＡＩＢ、（株）日本ファインケム製、精製品）に変更したこと以外は実施例３０１と同様の方法で、２－アミノイソ酪酸共重合Ｎ－ＭＸＤ６，６（ポリアミド化合物３１８：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ＡＩＢ単位／ε－カプロラクタム単位＝３９．３／３９．４／４．４／１６．９（ｍｏｌ％））を得た。

[0213] 比較例３０４

ε－カプロラクタムをラウロラクタム（宇部興産（株）製）に変更したこと以外は比較例３０１と同様の方法で、Ｎ－ＭＸＤ６，１２（ポリアミド化合物３１９：ＭＸＤＡ単位／アジピン酸単位／ラウロラクタム単位＝４１．１／４１．２／１７．７（ｍｏｌ％））を得た。

[0214] 比較例３０５

アジピン酸をセバシン酸（伊藤製油（株）製）に変更したこと以外は比較例３０１と同様の方法で、Ｎ－ＭＸＤ１０，６（ポリアミド化合物３２０：ＭＸＤＡ単位／セバシン酸単位／ε－カプロラクタム単位＝４１．１／４１．２／１７．７（ｍｏｌ％））を得た。

[0215] 比較例３０６

アジピン酸をドデカン二酸（宇部興産（株）製）に変更したこと以外は、比較例３０１と同様の方法でＮ－ＭＸＤ１２，６（ポリアミド化合物３２１：ＭＸＤＡ単位／ドデカン二酸単位／ε－カプロラクタム単位＝４１．１／４１．２／１７．７（ｍｏｌ％））を得た。

[0216] 比較例３０７

比較例３０１で得たポリアミド化合物３１６に対し、ＤＬ－アラニン（（株）武蔵野化学研究所製）を添加し、ドライブレンドすることで、ポリアミド化合物とＤＬ－アラニンとの混合物（混合物中のＤＬ－アラニン含有量：５質量％）を得た。混合物中のブレンド物同士が共重合しないように、１５ｍｍφの小型の単軸押出機を用いて、押出温度２４０℃、スクリュー回転数３０ｒｐｍ、フィードスクリュー回転数１４ｒｐｍにて、ＤＬ－アラニン含有Ｎ－ＭＸＤ６，６ペレットを作製した。

[0217] [表4-1]

表4

	ポリアミド	アミノ酸含有率 (mol%)	アミノカルボン酸共重合率 (mol%)	相対粘度	Tg (℃)	Tm (℃)	酸素吸収量 (cc/g) 40℃、28日後
実施例301	DL-アラニン共重合N-MXD6,6	4.4	16.9	2.1	75	197	8
実施例302	D-アラニン共重合N-MXD6,6	4.4	16.9	2.1	75	197	8
実施例303	L-アラニン共重合N-MXD6,6	4.4	16.9	2.1	75	197	8
実施例304	DL-アラニン共重合N-MXD6,6	0.8	17.5	2.1	76	200	3
実施例305	DL-アラニン共重合N-MXD6,6	15.0	15.0	1.9	75	N.D.	23
実施例306	DL-アラニン共重合N-MXD6,6	29.3	12.5	1.8	75	N.D.	45
実施例307	DL-アラニン共重合N-MXD6,6	49.2	9.0	1.6	75	N.D.	67
実施例308	DL-アラニン共重合N-MXD6,6	3.6	32.2	1.8	62	N.D.	8
実施例309	DL-アラニン共重合N-MXD6,6	5.0	5.0	2.1	81	228	9

N.D. = Not Ditected

[0218]

[表4-2]

表4（続き）

	ポリアミド	アミノ酸含有率 (mol%)	アミノカルボン酸共重合率 (mol%)	相対粘度	Tg (℃)	Tm (℃)	酸素吸収量 (cc/g) 40℃、28日後
実施例310	DL-アラニン共重合N-MXD6,12	4.4	16.9	2.1	69	N.D.	6
実施例311	DL-AABA*1) 共重合N-MXD6,6	4.4	16.9	2.1	75	197	8
実施例312	DL-ロイシン共重合N-MXD6,6	4.4	16.9	2.1	75	197	8
実施例313	DL-Phe*2) 共重合N-MXD6,6	4.4	16.9	2.1	75	197	9
実施例314	DL-アラニン共重合N-MXD10,6	4.4	16.9	2.1	77	N.D.	10
実施例315	DL-アラニン共重合N-MXD12,6	4.4	16.9	2.1	73	N.D.	11

*1）DL－AABA：DL－2－アミノ酪酸
*2）DL－Phe：DL－フェニルアラニン
N.D. = Not Ditected

[0219] [表4-3]

表4（続き）

	ポリアミド	アミノ酸含有率 (mol%)	アミノカルボン酸共重合率 (mol%)	相対粘度	Tg (℃)	Tm (℃)	酸素吸収量 (cc/g) 40℃、28日後
比較例301	N-MXD6,6	0	17.7	2.1	75	203	0
比較例302	グリシン共重合N-MXD6,6	4.4	16.9	2.1	75	197	0
比較例303	AIB*3) 共重合N-MXD6,6	4.4	16.9	2.1	75	196	0
比較例304	N-MXD6,12	0	17.7	2.1	69	N.D.	0
比較例305	N-MXD10,6	0	17.7	2.1	77	201	0
比較例306	N-MXD12,6	0	17.7	2.1	73	N.D.	0
比較例307	N-MXD6,6 (DL-アラニン混合)*7)	0	17.7	2.1	75	200	1

*3）AIB：2－アミノイソ酪酸
*7）N-MXD6,6とDL－アラニンとの混合物（DL－アラニン含有量：5質量%）
N.D. = Not Ditected

[0220] ３級水素を有しないα－アミノ酸を共重合したポリアミド化合物は、酸素吸収性能が不十分であった（比較例３０２及び３０３）。また、３級水素を

有するα－アミノ酸を共重合していないポリアミド化合物や、３級水素を有するα－アミノ酸を共重合せずに混合しただけのポリアミド組成物は、酸素吸収性能を示さなかった（比較例３０１、３０４～３０６及び３０７）。

これらに対し、３級水素を有するα－アミノ酸を共重合したポリアミド化合物は、金属を用いることなく十分な酸素吸収性能を発現することができる。（実施例３０１～３１５）。

[0221] 実施例４０１～４１６及び比較例４０１～４０７

（ポリアミドオリゴマーの常圧滴下法による溶融重合）

撹拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた内容積５０リットルの反応容器に、表５に記載された種類及び配合量の脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、α－アミノ酸、ω－アミノカルボン酸、次亜リン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムを仕込み、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を撹拌しながら１７０℃まで加熱した。これに、表５に記載された配合量の芳香族ジアミンであるメタキシリレンジアミンを撹拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。ジアミンの滴下終了後、内温を２４０℃として撹拌トルクの上昇度に注意しながら４０～６０分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリアミドオリゴマーを取り出した。ストランド状態で取り出せるものはペレタイズし、ペレット状のポリアミドオリゴマーを得た。また、分子量が低くストランド状態で取り出せないものは、別途、粉砕機にて粉砕し、ポリアミドオリゴマー粉砕物を得た。

[0222]

[表5-1]

表5

			実施例401	実施例402	実施例403	実施例404	実施例405	実施例406	実施例407	実施例408	実施例409	実施例410	実施例411	実施例412
芳香族ジアミン	MXDA	g	12500	12500	12500	12500	12500	12500	12500	12000	11500	9500	10000	10000
		mol	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	88.1	84.4	69.8	73.4	73.4
脂肪族ジカルボン酸	アジピン酸	g	13827	13827	13827	14422	14903	13827	13274	13274	12721	10509		
		mol	94.6	94.6	94.6	98.6	102.0	94.6	90.8	90.8	87.1	71.9		
	セバシン酸	g											14850	
		mol											73.4	
	ドデカン二酸	g												16909
		mol												73.4
芳香族ジカルボン酸	イソフタル酸	g												
		mol												
	テレフタル酸	g												
		mol												
	2,6-ナフタレンジカルボン酸	g												
		mol												
アミノ酸	DL-アラニン	g	430	909	2044	2044	2044			3364	5015	9321	1635	1635
		mol	4.8	10.2	22.9	22.9	22.9			37.8	56.3	104.6	18.4	18.4
	DL-2-アミノ酪酸	g						2366						
		mol						22.94						
	DL-フェニルアラニン	g							3790.2					
		mol							22.94					
	グリシン	g												
		mol												
ω-アミノカルボン酸	6-アミノヘキサン酸	g												
		mol												
添加剤	次亜リン酸ナトリウム	g	12.1	12.3	12.8	13.3	13.7	13.0	13.7	12.9	13.6	12.9	12.1	13.1
		mmol	114.5	116.4	120.8	125.6	129.6	122.3	129.2	121.4	123.2	121.8	113.9	123.8
	酢酸ナトリウム	g	6.6	6.7	6.9	7.2	7.4	7.0	7.4	7.0	7.1	7.0	6.5	7.1
		mmol	80.2	85.0	84.5	87.9	90.7	85.6	90.5	85.0	86.3	85.3	79.7	86.7
設定モル比		-	0.970	0.970	0.970	0.930	0.900	0.970	0.970	0.970	0.970	0.970	1.000	1.000
仕込みモノマー組成比	芳香族ジアミン	mol%	48.0	46.7	43.8	43.0	42.4	43.8	44.7	40.7	37.1	28.3	44.4	44.4
	脂肪族ジカルボン酸	mol%	49.5	48.1	45.2	46.2	47.0	45.2	44.2	41.9	38.2	29.2	44.4	44.4
	芳香族ジカルボン酸	mol%												
	アミノ酸	mol%	2.5	5.2	11.0	10.8	10.6	11.0	11.1	17.4	24.7	42.5	11.2	11.2
	アミノカルボン酸	mol%												
アミノ酸含有率(mol%)		mol%	2.5	5.1	10.8	10.8	10.5	11.0	11.0	17.1	24.5	42.1	11.0	11.1
相対粘度			1.53	1.51	1.18	1.31	1.04	1.59	1.60	1.57	1.53	1.45	1.41	1.28
数平均分子量			8200	7870	3200	5120	1230	8950	9130	8790	8100	7040	6500	4570
融点		℃	231	225	207	207	200	208	207	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
酸素吸収量 (40℃, 100%RH, 28day)		cc/g	5	9	18	17	19	16	15	30	37	65	11	13

*N.D. = Not Ditected

[0223]

[表5-2]

表5(続き)

			実施例413	実施例414	実施例415	実施例416	比較例401	比較例402	比較例403	比較例404	比較例405	比較例406	比較例407
芳香族ジアミン	MXDA	g	12000	12000	12500	11184	12500	12500	12500	10000	10000	12000	12000
		mol	88.1	88.1	91.8	82.1	91.8	91.8	91.8	73.4	73.4	88.1	82.1
脂肪族ジカルボン酸	アジピン酸	g	11266	11266	11736	12000	13827	13829	13829			11588	11184
		mol	77.1	77.1	80.3	82.1	94.6	94.6	94.6			79.3	82.1
	セバシン酸	g								14850			
		mol								73.4			
	ドデカン二酸	g									16909		
		mol									73.4		
芳香族ジカルボン酸	イソフタル酸	g	1830									1463.8	
		mol	11.0									8.8	
	テレフタル酸	g		1830									
		mol		11.0									
	2,6-ナフタレンジカルボン酸	g			2480								
		mol			11.5								
アミノ酸	DL-アラニン	g	1962	1962	1962	1829							
		mol	22.0	22.0	22.0	20.5							
	DL-2-アミノ酪酸	g											
		mol											
	DL-フェニルアラニン	g											
		mol											
	グリシン	g						1722	2366				
		mol						22.9	22.9				
ω-アミノカルボン酸	6-アミノヘキサン酸	g				1197							1197
		mol				9.1							9.1
添加剤	次亜リン酸ナトリウム	g	12.1	12.1	12.9	11.7	12.0	12.6	13.0	11.4	12.5	11.2	10.9
		mmol	114.0	114.0	121.5	110.0	112.9	119.2	122.3	107.5	117.5	106.1	103.0
	酢酸ナトリウム	g	6.5	6.5	7.0	6.3	6.5	6.8	7.0	6.2	6.7	6.1	5.9
		mmol	79.8	79.8	85.1	77.0	79.0	83.4	85.6	75.3	82.3	74.3	72.1
設定モル比		-	1.000	1.000	1.000	1.000	0.970	0.970	0.970	1.000	1.000	1.000	1.000
仕込みモノマー組成比	芳香族ジアミン	mol%	44.4	44.4	44.8	42.4	49.2	43.8	43.8	50.0	50.0	50.0	47.4
	脂肪族ジカルボン酸	mol%	38.9	38.9	39.1	42.4	50.8	45.2	45.2	50.0	50.0	45.0	47.4
	芳香族ジカルボン酸	mol%	5.6	5.6	5.6							5.0	
	アミノ酸	mol%	11.1	11.1	10.7	10.5		11.0	11.0				
	アミノカルボン酸	mol%				4.7							5.2
アミノ酸含有率(mol%)		mol%	10.8	11.0	10.5	10.3	0.0	10.7	10.6	0.0	0.0	0.0	0.0
相対粘度			1.60	1.50	1.49	1.43	1.37	1.46	1.29	1.56	1.55	1.57	1.54
数平均分子量			9100	7700	7540	6750	5950	7230	4820	8520	8490	8790	8320
融点		℃	N.D.	N.D.	N.D.	210	237	207	207	192	187	230	227
酸素吸収量 (40℃, 100%RH, 28day)		cc/g	14	15	7	9	0	0	0	0	0	0	0

*N.D. = Not Ditected

[0224] 表５の結果から明らかなように、３級水素を有するα－アミノ酸を共重合していないポリアミドオリゴマー（比較例４０１及び４０４～４０７）や、３級水素を有しないアミノ酸を共重合したポリアミドオリゴマー（比較例４０２及び４０３）では、酸素吸収性能を示さなかった。一方、３級水素を有するα－アミノ酸を共重合したポリアミドオリゴマーは、金属を用いることなく十分な酸素吸収性能を発現した（実施例４０１～４１６）。したがって、本発明のポリアミド化合物は、酸素吸収剤として用いることができる。

産業上の利用可能性

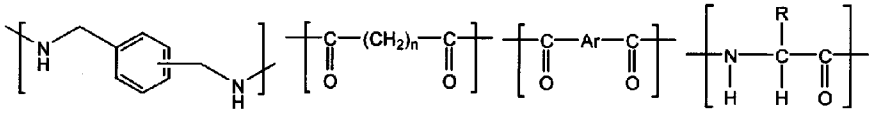
[0225] 本発明のポリアミド化合物は酸素吸収性能に優れている。本発明のポリア

ミド化合物を包装材料や包装容器に使用することで、金属を含有せずとも十分な酸素吸収性能を発現し、かつ不快な臭気が発生せず、極めて良好な透明性を有し、内容物を良好な状態で保存することができる包装材料や包装容器を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ｉ）で表される芳香族ジアミン単位を５０モル%以上含むジアミン単位２５～５０モル%と、下記一般式（ＩＩ－１）で表される直鎖脂肪族ジカルボン酸単位及び／又は下記一般式（ＩＩ－２）で表される芳香族ジカルボン酸単位を合計で５０モル%以上含むジカルボン酸単位２５～５０モル%と、下記一般式（ＩＩＩ）で表される構成単位０．１～５０モル%とを含有する、ポリアミド化合物。

[化1]



[前記一般式（ＩＩ－１）中、ｎは２～１８の整数を表す。前記一般式（ＩＩ－２）中、Ａｒはアリーレン基を表す。前記一般式（ＩＩＩ）中、Ｒは置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を表す。]

[請求項2] 前記一般式（ＩＩＩ）におけるＲが、置換もしくは無置換の炭素数１～６のアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数６～１０のアリール基である、請求項１に記載のポリアミド化合物。

[請求項3] 前記ジアミン単位が、メタキシリレンジアミン単位を５０モル%以上含む、請求項１又は２に記載のポリアミド化合物。

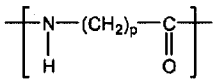
[請求項4] 前記直鎖脂肪族ジカルボン酸単位が、アジピン酸単位、セバシン酸単位、及び１，１２－ドデカンジカルボン酸単位からなる群から選ばれる少なくとも１つを合計で５０モル%以上含む、請求項１～３のいずれかに記載のポリアミド化合物。

[請求項5] 前記芳香族ジカルボン酸単位が、イソフタル酸単位、テレフタル酸単位、及び２，６－ナフタレンジカルボン酸単位からなる群から選ばれる少なくとも１つを合計で５０モル%以上含む、請求項１～４のい

ずれかに記載のポリアミド化合物。

[請求項6] 更に、下記一般式（Ａ）で表されるω－アミノカルボン酸単位を、ポリアミド化合物の全構成単位中０．１～４９．９モル%含有する、請求項１～５のいずれかに記載のポリアミド化合物。

[化2]



(A)

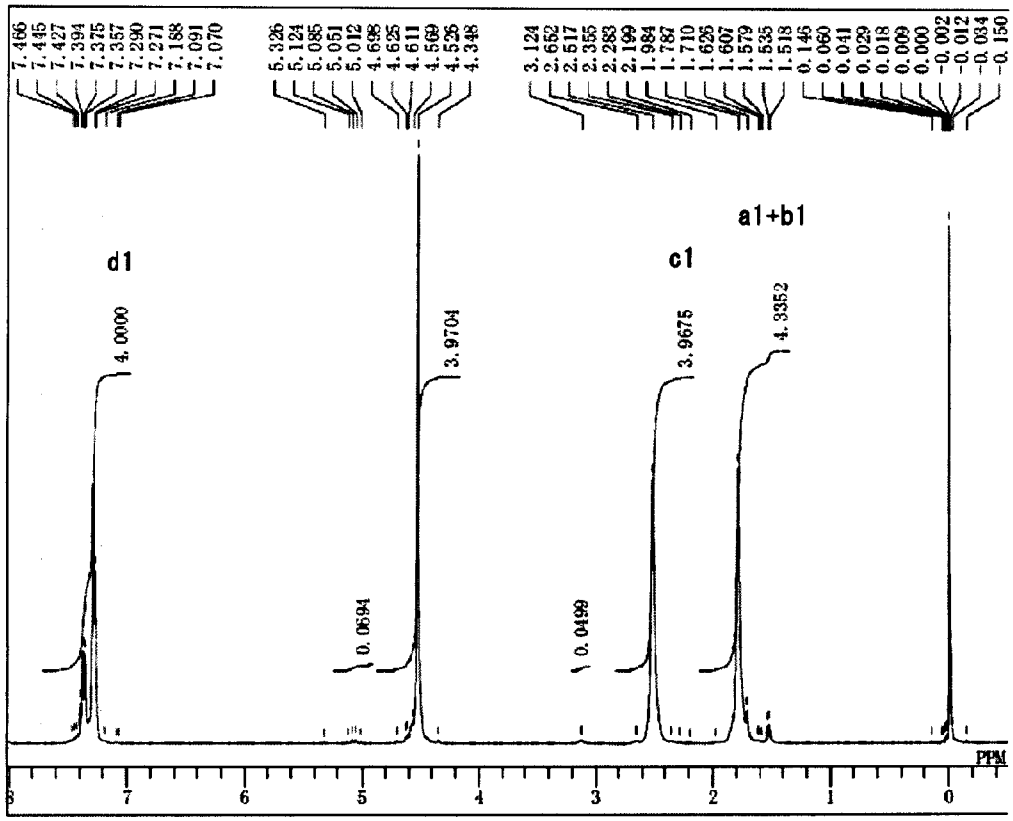
[前記一般式（Ａ）中、ｐは２～１８の整数を表す。]

[請求項7] 前記ω－アミノカルボン酸単位が、６－アミノヘキサン酸単位及び／又は１２－アミノドデカン酸単位を合計で５０モル%以上含む、請求項６に記載のポリアミド化合物。

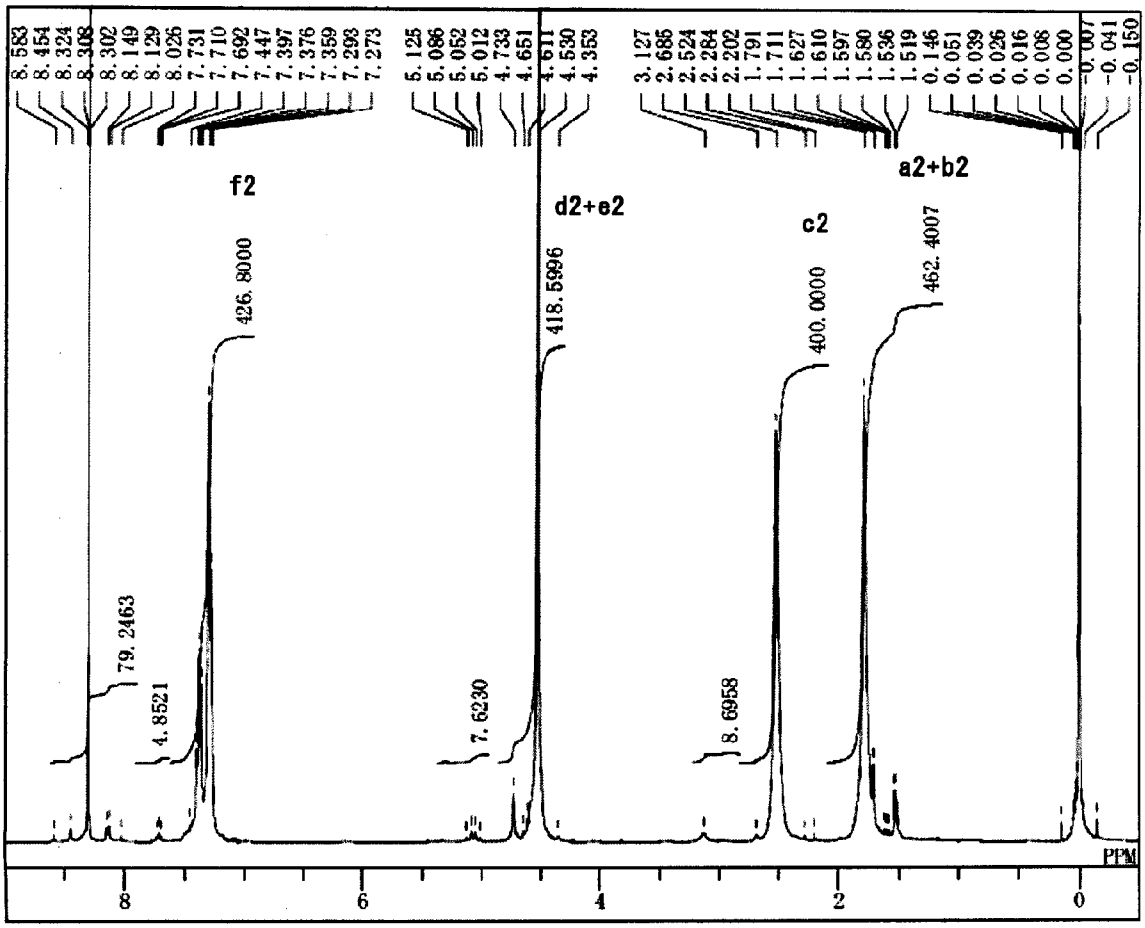
[請求項8] 相対粘度が１．８以上４．２以下である、請求項１～７のいずれかに記載のポリアミド化合物。

[請求項9] 相対粘度が１．０１以上１．８未満である、請求項１～７のいずれかに記載のポリアミド化合物。

[図1]


d1
c1
a1+b1
4.0000
3.9704
3.9675
4.3352
0.0694
0.0499
PPM

[図2]


f2
d2+e2
c2
a2+b2
426.8000
418.5996
400.0000
462.4007
79.2463
4.8521
7.6230
8.6958
PPM

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/073371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G69/36(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)
C08G69/00-69/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-274288 A (EMS Patent AG.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims; paragraphs [0016], [0017], [0039], [0040] & US 2008/0274355 A1 & EP 1988113 A1 & DE 502008000140 D & CA 2630702 A & SG 147407 A & CN 101298517 A & KR 10-2008-0097955 A & BRA PI0804185 & AR 66426 A & AT 445660 T & MX 2008005724 A & CA 2630702 A1	1-9
P,A	JP 2010-248322 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraphs [0027] to [0029], [0038], [0041], [0047] to [0051] (Family: none)	1-9

☐ 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
25 March, 2011 (25.03.11)	05 April, 2011 (05.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０７３３７１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G69/36(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

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

CA/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
A	JP 2008-274288 A (エーエムエスーパテント　アクチェンゲゼルシャフト) 2008.11.13, 特許請求の範囲、【００１６】、【００１７】、【００３９】、【００４０】 & US 2008/0274355 A1 & EP 1988113 A1 & DE 502008000140 D & CA 2630702 A & SG 147407 A & CN 101298517 A & KR 10-2008-0097955 A & BRA PI0804185 & AR 66426 A & AT 445660 T & MX 2008005724 A & CA 2630702 A1	1-9
P, A	JP 2010-248322 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2010.11.04, 特許請求の範囲、【００２７】～【００２９】、【００３８】、【００４１】、	1-9

☑　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 ２５．０３．２０１１	国際調査報告の発送日 ０５．０４．２０１１
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　４８７１ 一宮　里枝 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
	【００４７】～【００５１】（ファミリーなし）	