

(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
2014年5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/073373 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 69/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078626
- (22) 国際出願日: 2013年10月22日(22.10.2013)
- (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 2012-246252 2012年11月8日(08.11.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 宗安 邦明(MUNEYASU, Kuniaki); 〒9503121 新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内 Niigata (JP). 木村 優也(KIMURA, Yuya); 〒9503121 新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内 Niigata (JP). 篠原 克巳(SHINOHARA, Katsumi); 〒9503121 新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内 Niigata (JP). 朽原 健也(TOCHIHARA, Tatsuya); 〒9503121 新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内 Niigata (JP). 黒瀬 英之(KUROSE, Hideyuki); 〒9503121 新潟県新潟市北区松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒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 特許業務法人大谷特許事務所 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDE

(54) 発明の名称: ポリアミドの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a polyamide having a melting point of 255°C or higher by polycondensing a xylylenediamine mix containing paraxylylenediamine as a diamine component and a dicarboxylic acid component using a batch reactor. The method is characterized in that the diamine component is added dropwisely to the dicarboxylic acid component, which has been heated to a temperature equal to or higher than the melting point thereof and therefore is kept in a molten state, under a pressure of 0.1 MPaG or more while keeping the resultant reaction mixture in a molten state, wherein the temperature of the reaction mixture is kept at 255°C or lower until the molar ratio in the reaction mixture (i.e., (the diamine component)/(the dicarboxylic acid component)) reaches 0.8 and the temperature of the reaction mixture after the completion of the dropwise addition is adjusted to a temperature equal to or higher than the melting point of the polyamide. The method enables the production of a polyamide that has an improved hue and is advantageous with respect to quality.

(57) 要約: 本発明は、ジアミン成分としてパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、ジカルボン酸成分とを回分式反応装置により重縮合して、融点が255°C以上のポリアミドを製造する方法において、融点以上の温度に加熱されて熔融状態に保たれているジカルボン酸成分に0.1MPaG以上の加圧下で反応混合物の熔融状態を維持しつつジアミン成分を滴下するに際し、反応混合物のモル比(ジアミン成分/ジカルボン酸成分)が0.8に到達するまで反応混合物の温度を255°C以下に維持し、滴下終了時の反応混合物の温度を前記ポリアミドの融点以上とすることを特徴とするポリアミドの製造方法であり、色相の改善された品質的に有利なポリアミドを製造する方法を提供する。

WO 2014/073373 A1

明 細 書

発明の名称： ポリアミドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジカルボン酸成分とパラキシリレンジアミンを含むジアミン成分とを回分式反応槽により重縮合して、融点が255℃以上のポリアミドを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、ジカルボン酸とジアミンとを直接混合し、常圧下で重縮合反応を行うに当たり、反応開始温度をジカルボン酸の融点以上とし、原料混合物を含む反応系を実質的に均一溶融状態に保ち得るように昇温しつつ反応を進行させ、反応率が95%に達する以前に反応系の温度を生成する共重合ポリアミドの融点より30℃低い温度以上に昇温し、系内が流動性を失うことなく、均一系で反応が進行するように反応温度を制御して共重合ポリアミドを製造する方法が開示されている。しかしながら、制御されるべき反応系の温度上限については、ポリアミドの融点より50℃を超えない温度としか示されておらず、反応工程における反応系の具体的な上限温度については開示されていない。

[0003] また、特許文献2には、メタキシリレンジアミン成分を70モル%以上含有するジカルボン酸とジアミンとを直接混合し、常圧下で重縮合反応を行うに当たり、ジアミン成分とジカルボン酸成分とのモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）で0.900～0.990の範囲の量でジアミン成分の一部を連続的に溶融ジカルボン酸成分中へ滴下し、その間に反応混合物を目的とするポリアミドの融点を5℃以上超えない温度まで連続的に昇温する方法が開示されている。しかしながら、ジアミン成分としてパラキシリレンジアミンを30モル%以上含む混合キシリレンジアミン成分からなるポリアミドを製造する場合、ジアミン成分を滴下している工程において、反応混合物の温度を目的とするポリアミドの融点を5℃以上超えない温度に維持しても、

黄色度の高いポリアミドしか得られず、安定した製品を得ることが出来なかった。

[0004] また、特許文献3には、パラキシリレンジアミンを含むキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分とジカルボン酸成分とを溶媒の非存在下に直接重縮合するポリアミドの製造方法において、ジアミン成分の滴下を加圧条件下にて行う方法が開示されている。しかしながら、反応液温度の上限については、ポリアミドの融点より35℃高い温度以下が好ましいことが示されているが、具体的な温度は開示されておらず、当該温度を超えない温度に維持しても黄色度の高いポリアミドしか得ることが出来なかった。

[0005] 従って、パラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンとジカルボン酸成分を用いて直接重縮合を行う際に、色相の改善されたポリアミドを製造する方法が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公平1-14925号公報

特許文献2：特開昭58-111829号公報

特許文献3：特開2010-7055号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、パラキシリレンジアミンを含むジアミン成分とジカルボン酸成分とを回分式反応槽により重縮合して融点が255℃以上のポリアミドを製造する方法において、色相の改善された品質的に有利なポリアミドを製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、パラキシリレンジアミンを含むジアミン成分とジカルボン酸成分とを回分式反応槽により重縮合して、融点が255℃以上のポリアミドを製造する方法において、溶融重合中の反応混合物が

特定のモル比に到達するまでの間、反応混合物の温度を特定の温度以下に制御することにより、色相の改善されたポリアミドを製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち本発明は、ジアミン成分としてパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、ジカルボン酸成分とを回分式反応槽により重縮合して、融点が255℃以上のポリアミドを製造する方法において、融点以上の温度に加熱されて溶融状態に保たれているジカルボン酸成分に0.1 MPa以上の加圧下で反応混合物の溶融状態を維持しつつジアミン成分を滴下するに際し、反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が0.8に到達するまで反応混合物の温度を255℃以下に維持し、滴下終了時の反応混合物の温度を前記ポリアミドの融点以上とすることを特徴とするポリアミドの製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、パラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、ジカルボン酸成分とを重縮合させて融点が255℃以上のポリアミドを製造する際に、新たな製造設備を追加することなく、色相が著しく改善されたポリアミドを製造することができる。本発明の方法により製造されるポリアミドは黄色度が著しく低減されていることから、包装容器に加工した際にも黄色味のない容器が得られることから商品価値を著しく高めることができる。成形用途などの着色材を配合して用いる用途においても、原料ポリアミドの黄色味が著しく小さいことにより色調調整が容易となる。よって、本発明の方法により製造したポリアミドの産業上の利用価値は多大なものである。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の製造方法で用いるジアミン成分は、実用的な物性から考えて、全ジアミン成分中にパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンを好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上含むジアミンである。ここで、混合キシリレンジアミンは、得られるポリアミドの結晶性や

融点の観点から、パラキシリレンジアミンを必須成分として含有し、混合キシリレンジアミン中のパラキシリレンジアミンの含有量は、好ましくは少なくとも25モル%であり、より好ましくは25～95モル%、更に好ましくは30～95モル%である。また、混合キシリレンジアミンは、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンの二成分からなることが好ましい。

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

[0012] 本発明の製造方法で用いるジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸を例示することができ、1種又は2種以上を混合して使用できる。これらの中でもポリアミドの融点、成形加工性、ガスバリア性などの観点からアジピン酸又はセバシン酸が好ましく、アジピン酸が特に好ましい。

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

100モル%である。

更に他のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸等のフタル酸化合物、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸等を例示することができ、好ましくはテレフタル酸又はイソフタル酸である。

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

[0013] 本発明のポリアミドの製造時には、溶融成形時の加工安定性を高める観点及びポリアミドの着色を抑制する観点、アミド化反応を促進させる触媒としての観点から、リン化合物を添加することができる。リン化合物としては、次亜リン酸、次亜リン酸塩等の次亜リン酸化合物、亜リン酸、亜リン酸塩、亜リン酸エステル等の亜リン酸化合物、リン酸、リン酸塩、リン酸エステル等のリン酸化合物等を使用できる。次亜リン酸塩としては、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸マンガン、次亜リン酸ニッケル、次亜リン酸コバルトなどを例示できる。亜リン酸塩としては、亜リン酸カリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガン、亜リン酸ニッケル、亜リン酸コバルトなどを例示できる。亜リン酸エステルとしては、亜リン酸メチルエステル、亜リン酸エチルエステル、亜リン酸イソプロピルエステル、亜リン酸ブチルエステル、亜リン酸ヘキシルエステル、亜リン酸イソデシルエステル、亜リン酸デシルエステル、亜リン酸ステアрилエステル、亜リン酸フェニルエステルなどが例示できる。リン酸塩としては、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシ

ウム、リン酸マンガン、リン酸ニッケル、リン酸コバルトなどを例示できる。リン酸エステルとしては、リン酸メチルエステル、リン酸エチルエステル、リン酸イソプロピルエステル、リン酸ブチルエステル、リン酸ヘキシルエステル、リン酸イソデシルエステル、リン酸デシルエステル、リン酸ステアリルエステル、リン酸フェニルエステルなどが例示できる。これらのリン化合物は単独、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのリン化合物の添加方法は、ポリアミドの原料であるジアミン成分、もしくはジカルボン酸成分に添加する方法、重縮合反応中、反応混合物に添加する方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

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

[0014] 本発明におけるポリアミドの製造は、溶媒の非存在下で行われることが好ましい。「溶媒の非存在下」とは、溶媒が全く存在しない条件、および本発明の効果に影響を及ぼさない程度の少量の溶媒が存在する条件を意味する。

[0015] 本発明で用いる回分式反応槽は特に制限はなく、重合装置として用いることができる構造を有するものであれば良いが、分縮器および攪拌装置を具備し、耐圧設計されたものを使用することが望ましい。更に、ジアミン成分およびジカルボン酸成分の留出を抑制する為に、伝熱面の温度を制御可能である分縮器が具備されていることが望ましい。

[0016] 本発明では所望のモノマーモル比を有するポリアミドを得る為、仕込みのモル比は任意に選択される。仕込みのモル比の調整方法は、例えば熔融状態

にあるジカルボン酸成分を質量計量器で計量し、反応槽に供給した後、貯槽に入ったジアミン成分を質量計量器で計量しつつ、ジアミン成分を反応系に供給する方法が例示できる。また、予め重量を計量したジカルボン酸成分を粉体にて反応槽に投入し、反応槽にて加熱溶融した後、ジアミン成分を反応系に供給する方法も例示できる。本発明においてジアミン成分およびジカルボン酸成分を計量する場合、ロードセル、天秤等の質量計量器が利用可能である。

[0017] 反応槽に、粉体または溶融状態にてジカルボン酸成分を仕込み、次いで反応槽内の圧力を0.1 MPa G以上の圧力まで加圧する。加圧は窒素等の不活性ガスや水蒸気により行うことができる。圧力は、使用するジアミン成分およびジカルボン酸成分によって異なるが、0.1～0.4 MPa Gの範囲から選定することが好ましい。ポリアミドの酸化着色を避ける目的から反応槽へジカルボン酸成分を仕込む前に、反応槽内を予め窒素等の不活性ガスで十分に置換することが望ましい。さらに、粉体で投入されたジカルボン酸成分を溶融する場合は、不活性ガスの雰囲気下で行うことが望ましい。ジカルボン酸成分は反応槽内でその融点以上に加熱されて溶融状態にしても、反応槽とは異なる専用の溶融槽でその融点以上に加熱されて溶融状態にした後に溶融状態で反応槽に仕込まれても、いずれの方法でも構わない。反応槽の利用効率を高める観点から、専用の溶融槽の利用が好ましい。

[0018] 融点以上の温度に加熱されて溶融状態に保たれているジカルボン酸成分を攪拌しながら、0.1 MPa G以上の加圧下でジアミン成分を滴下する。ジアミン成分は溶融状態のジカルボン酸成分中へ連続的もしくは間欠的に添加される。この添加の間に反応混合物の温度を逐次昇温させることにより反応混合物の溶融状態を維持する。反応混合物の融点は適宜DSC等で測定することにより確認できる。反応混合物の温度は、反応液（溶融状態に維持されている反応混合物）の温度を装置内に挿入された側温抵抗体や熱電対により測定することで確認できる。反応混合物の温度は、反応混合物の融点以上の温度、かつ反応混合物の融点より20℃高い温度以下の範囲に制御すること

が好ましいが、ジアミン成分滴下中の反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が0.8に到達するまでは、反応混合物の温度を255℃以下に維持するように制御しなければならない。前記モル比が0.8に到達するまでに反応混合物の温度を255℃より高い温度にすると、得られるポリアミドの色相が悪化して黄色度が高くなり、特に反応槽からポリアミドを抜き出している途中で色相が悪化してしまうなどの現象が認められる。前記モル比が0.8に到達するまで反応混合物の温度を255℃以下に維持することにより、得られるポリアミドの色相に顕著な改善効果が認められる。この効果は、ジアミン成分としてパラキシリレンジアミンを含有する時に顕著に発現する。

[0019] 反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が0.8に到達した後、反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が好ましくは0.9～1.1、より好ましくは0.95～1.05、更に好ましくは0.97～1.03に到達するまでジアミン成分の滴下を行い、滴下終了時における反応混合物の温度はポリアミドの融点以上の温度とする。ジアミン成分を滴下終了後、反応系全体が均一な流動状態を維持しつつ、ジアミン成分の滴下終了時の圧力で5分間以上3時間以下保持することが好ましく、10分間以上1時間以下保持することがより好ましい。

[0020] 本発明は、目的とするポリアミドの融点が255℃以上の場合に利用できる。融点が255℃未満のポリアミドを製造する場合には、反応混合物の温度を255℃以上に上げることなく溶融状態を維持できるため、必然的に255℃以下にて製造することが可能である。これに対して、融点が255℃以上のポリアミドを製造する場合には、ジアミン成分の滴下が終了するまでに、ポリアミドの融点よりも高い温度である255℃を超える温度まで昇温する必要がある。この際、反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が0.8に到達するまでの間、反応混合物の温度を255℃以下の範囲に維持することで、得られるポリアミドの色相の改善、ならびに反応槽からポリアミドを抜き出す工程での色相悪化を抑制できる。

[0021] 反応槽中の反応混合物が溶融した反応液を均一状態に保つため、反応混合物の温度をその時点での反応混合物の融点以上にする必要がある。それと同時にジアミン成分滴下中の反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が0.8に到達するまでの間、反応混合物の温度を255℃以下にも維持する必要もあるため、前記モル比が0.8に到達するまでの間の反応混合物の融点の上限は、実質的に255℃となる。

[0022] 本発明において製造するポリアミドの融点は255℃以上であり、256℃以上であることが好ましく、257℃以上であることがより好ましい。このようなポリアミドとしては、例えば、ジカルボン酸成分としてアジピン酸を主成分とする場合、更にはアジピン酸を全ジカルボン酸成分中好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上であり、更に好ましくは100モル%含有する場合には、ジアミン成分として、パラキシリレンジアミンを25モル%から50モル%の範囲にて含むメタキシリレンジアミンとの混合キシリレンジアミン（パラキシリレンジアミン／メタキシリレンジアミン＝25／75～50／50（モル比））を用いて重縮合したポリアミドを例示することができる。また例えば、ジカルボン酸成分としてセバシン酸を主成分とする場合、更にはセバシン酸を全ジカルボン酸成分中好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上であり、更に好ましくは100モル%含有する場合には、ジアミン成分として、パラキシリレンジアミンを70モル%から95モル%の範囲にて含むメタキシリレンジアミンとの混合キシリレンジアミン（パラキシリレンジアミン／メタキシリレンジアミン＝70／30～95／5（モル比））を用いて重縮合したポリアミドを例示することができる。なお、ジカルボン酸成分における「主成分」とは、ジカルボン酸成分全体に対して、アジピン酸又はセバシン酸から選ばれる特定の成分が50モル%より大きく、100モル%以下の範囲であることを意味する。

本発明において製造するポリアミドの融点は、その上限温度に特に制限は無いが、ジアミン成分滴下中の反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカル

ボン酸成分)が0.8に到達するまでの間、反応混合物の温度を255℃以下にも維持する観点から、285℃以下であることが好ましく、280℃以下であることがより好ましい。

[0023] 本発明でいう融点とは示差走査熱量計(DSC)の測定等で観測される結晶融解熱に起因する吸熱ピーク温度を指し、反応混合物の融点はDSC等で測定することにより確認できる。

[0024] ジアミン成分を連続的に滴下する場合、その滴下速度は、重縮合反応で発生する縮合水による発泡を抑制できる速度が選定され、ジアミン成分の滴下に要する時間が30分以上、かつ4時間以内であることが好ましく、より好ましくは60分以上、かつ2時間以内である。非常に短い時間で滴下した場合、多量に発生する縮合水による発泡によって液面が上昇し、反応槽側面や攪拌翼等にポリマーが付着するため好ましくない。

[0025] 反応の進行と共に生成する縮合水は、分縮器、さらに冷却器を通して反応系外に留去される。ここで、分縮器内部でのアミド化反応を抑制する観点から、分縮器の蒸気側出口温度は155℃以下に制御されていることが好ましく、155℃以下であって、水の飽和水蒸気温度以上、かつ水の飽和水蒸気温度より5℃高い温度以下の範囲の温度に制御されていることがより好ましい。縮合水と共に蒸発するジアミン成分、ジカルボン酸成分は、分縮器で縮合水と分離され、反応槽に再度戻される。分縮器の蒸気側出口温度が水の露点より非常に高い場合には、ジアミン成分の反応系外への大量の留出が避けがたく、モル比の制御が難しくなる。好適な分縮器の蒸気側出口温度を達成する為に分縮器の運転条件を適宜選定することが望ましい。例えば、反応槽内の圧力が0.3MPaGの場合、分縮器の蒸気側出口温度は好ましくは143℃～148℃に調整される。

[0026] ジアミン成分を滴下終了後、反応槽内の圧力を好ましくは0.1～1.0MPa／時の低下速度で大気圧以下まで低下させる。その際、減圧状態、好ましくは80kPa以下まで低下させ、気相部分に存在する水蒸気を反応系外に留去し、重合度を更に高めることが好ましい。反応槽内の圧力を低下さ

せる過程で、生成したポリアミドの発泡が抑制される圧力低下速度が選択される。反応槽の規模や圧力にもよるが、0.1～1.0 MPa/時の範囲で圧力を低下させることが好ましい。1.0 MPa/時より速く圧力を低下させると、発泡により液面が上昇し、反応槽側面や攪拌翼等にポリマーが付着するおそれがある。また、0.1 MPa/時より遅く低下させると、ポリアミドの熱履歴増加に伴う黄変および生産性の低下等の不都合を招くおそれがある。上記圧力低下速度は、0.3～0.6 MPa/時の範囲であることが好ましく、0.4～0.5 MPa/時の範囲であることがより好ましい。

[0027] 前記圧力低下後、得られたポリアミドを反応槽から排出する際には、通常反応槽を加圧して行う。この場合、窒素等の不活性ガスを用いることが好ましい。ポリアミドを反応槽から排出するのに要する時間は、熱劣化をなるべく抑制する観点からなるべく短い方が好ましいが、一方で排出速度を速くすると排出装置が大きくなる。以上の観点から、ポリアミドを反応槽から排出するのに要する時間は、好ましくは10～80分、より好ましくは30～60分である。

[0028] 本発明によって得られたポリアミドを原料に用いて固相重合を行い、さらに重合を進めて、より高分子量のポリアミドを製造することができる。また、本発明によって得られたポリアミドを熔融状態で連続式重合機に供給して、重合をさらに進めて、より高分子量のポリアミドを製造することができる。

実施例

[0029] 以下に実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例および比較例によって何ら限定されるものではない。なお、各分析方法は以下の通りである。

[0030] (1) 末端アミノ基濃度

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

めた。

[0031] (2) 末端カルボキシル基濃度

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

[0032] (3) 数平均分子量

末端アミノ基および末端カルボキシル基の滴定定量値から次式により求めた。

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

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

[0033] (4) 黄色度 (YI)

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

[0034] (5) 融点

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

[0035] 実施例1

温度調整されたオイルが流通する分縮器、全縮器、攪拌機、窒素ガス導入管およびジアミンの滴下口を備えたジャケット付き50リットルのステンレス製の反応槽に、精秤したアジピン酸 (純度: 99.85 wt%) 15.00 kgを粉体で仕込み、十分窒素置換した。300℃のオイルをジャケットに流して昇温を開始し、攪拌しつつアジピン酸を溶融させ均一な流動状態にした。その間、反応槽内に窒素の供給を開始し、反応槽内の圧力を0.3 MPa Gまで加圧した。190℃まで加熱したところで、溶融したアジピン酸を攪拌しながら、メタキシリレンジアミン70モル%とパラキシリレンジアミン30モル%含有する混合キシリレンジアミン (純度: 99.95 wt

%) 13.909 kg を2時間かけて滴下した。この間、ジアミン成分滴下中、反応混合物中のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が0.8に到達するまでの間、250℃を上限として溶融状態に維持されているように反応混合物温度を昇温した。その後、ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物の温度が265℃になるように加熱を調節した。ジアミン成分の滴下中の反応槽の圧力を0.3 MPa G、分縮器の出口側蒸気温度を144～147℃に制御し、留出する蒸気は冷却器を通して凝縮させ、反応系外に除いた。ジアミン成分の滴下終了後、引き続き反応混合物を攪拌しながら昇温し、20分間反応槽の圧力を0.3 MPa Gで保持した。ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）は1.0であった。更に80 kPa Aまで0.6 MPa /時の速度で圧力を低下させ、80 kPa Aで7分間保持した。最終的な反応混合物の温度は268℃であった。その後、窒素で加圧して反応槽下部のノズルからストランド状にて取り出し、水冷した後ペレット形状に切断し、40分かけて非晶状態にあるポリアミドを得た。得られたポリアミドの融点は258℃、数平均分子量は16000であった。表1に示したように、得られたポリアミドペレットの拔出し開始時の黄色度（YI）は-5であり、黄色味が全く認められない色相の良好なポリアミドであった。さらに、拔出し開始から20分後のペレットのYIは-5、拔出し開始から40分後のペレットのYIは-4であり、経時的なYIの上昇もほとんど認められなかった。

[0036] 実施例2

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

[0037] 実施例 3

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

[0038] 実施例 4

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

[0039] 実施例 5

ジカルボン酸成分として、セバシン酸（純度：99.85 wt %）14.000 kg をジアミン成分としてメタキシリレンジアミン 25 モル％とパラキシリレンジアミン 75 モル％含有する混合キシリレンジアミン（純度：99.95 wt %）9.428 kg を用いて、ジアミン成分滴下中の反応混合物中のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が 0.8 に到達するまで

の間、255℃を上限として溶融状態に維持されている反応混合物温度を昇温した後、ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物の温度が265℃になるように加熱を調節し、最終的な反応混合物の温度が273℃であった以外は、実施例1と同様に実施した。ジアミン成分の滴下終了時の反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）は1.0であった。得られたポリアミドの融点は262℃、数平均分子量は16000であった。得られたポリアミドペレットの黄色度（YI）は、表1に示したように、拔出し開始時：-2、20分後：-2、40分後：-1であり、経時的なYIの上昇もほとんど認められなかった。

[0040] 比較例1

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

[0041] 比較例2

ジアミン成分滴下中の反応混合物中のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が0.8に到達するまでの間、261℃を上限として溶融状態に維持されている反応混合物温度を昇温した以外は、実施例1と同様に実施した。反応混合物の温度が255℃を超えた時の前記モル比は0.3であった。得られたポリアミドの融点は258℃、数平均分子量は16000であった。得られたポリアミドペレットの黄色度（YI）は、表2に示したように、拔出し開始時：-2、20分後：+1、40分後：+6であり、YIの悪化が認められるとともに、経時的なYIの上昇も認められた。

[0042] 比較例3

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

[0043] [表1]

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

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

[0044] [表2]

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

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

産業上の利用可能性

[0045] 本発明の製造方法で得られる色相の改善されたポリアミド樹脂は優れた特性を有し、成形品、フィルム、シート、繊維など幅広い分野に好適に利用さ

れる。

請求の範囲

- [請求項1] ジアミン成分としてパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、ジカルボン酸成分とを回分式反応槽により重縮合して、融点が255℃以上のポリアミドを製造する方法において、融点以上の温度に加熱されて溶融状態に保たれているジカルボン酸成分に0.1MPa以上の加圧下で反応混合物の溶融状態を維持しつつジアミン成分を滴下するに際し、反応混合物のモル比（ジアミン成分／ジカルボン酸成分）が0.8に到達するまで反応混合物の温度を255℃以下に維持し、滴下終了時の反応混合物の温度を前記ポリアミドの融点以上とすることを特徴とするポリアミドの製造方法。
- [請求項2] 混合キシリレンジアミンが、パラキシリレンジアミンおよびメタキシリレンジアミンからなることを特徴とする請求項1に記載のポリアミドの製造方法。
- [請求項3] 混合キシリレンジアミンが少なくとも25モル%のパラキシリレンジアミンを含むことを特徴とする請求項1または2に記載のポリアミドの製造方法。
- [請求項4] ジカルボン酸成分がアジピン酸またはセバシン酸を少なくとも70モル%含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/28(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)

C08G69/28

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/065347 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 03 June 2011 (03.06.2011), claims 10, 12, 13; paragraphs [0035] to [0037], [0045]; examples & US 2012/0289643 A1 & EP 2505597 A1 & CN 102648232 A & KR 10-2012-0102056 A	1-4
A	JP 58-111829 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 July 1983 (04.07.1983), entire text & US 4438257 A & EP 0084661 A1 & DE 3273988 D	1-4

☒ 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
26 December, 2013 (26.12.13)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078626

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-200420 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 08 December 1982 (08.12.1982), entire text & US 4433136 A & EP 0071000 A2 & DE 3273530 D	1-4
A	JP 8-259691 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 08 October 1996 (08.10.1996), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2010-007055 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 14 January 2010 (14.01.2010), entire text & US 2009/0299028 A1 & EP 2130853 A2 & CN 101591434 A & KR 10-2009-0124958 A & TW 201002758 A	1-4
A	JP 2009-286896 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/28(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（I P C））

Int.Cl. C08G69/28

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/065347 A1（三菱瓦斯化学株式会社）2011.06.03, [請求項 1 0]、[請求項 1 2]、[請求項 1 3]、[0 0 3 5] - [0 0 3 7]、[0 0 4 5]、実施例 & US 2012/0289643 A1 & EP 2505597 A1 & CN 102648232 A & KR 10-2012-0102056 A	1-4
A	JP 58-111829 A（三菱瓦斯化学株式会社）1983.07.04, 全文 & US 4438257 A & EP 0084661 A1 & DE 3273988 D	1-4

☒ 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

2 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

藤井 勲

4 J

5 2 8 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 57-200420 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1982. 12. 08, 全文 & US 4433136 A & EP 0071000 A2 & DE 3273530 D	1-4
A	JP 8-259691 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1996. 10. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2010-007055 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2010. 01. 14, 全文 & US 2009/0299028 A1 & EP 2130853 A2 & CN 101591434 A & KR 10-2009-0124958 A & TW 201002758 A	1-4
A	JP 2009-286896 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2009. 12. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-4