

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-190449

(P2017-190449A)

(43) 公開日 平成29年10月19日(2017.10.19)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8G 69/14 (2006.01)		CO8G 69/14	4J001
CO8G 69/24 (2006.01)		CO8G 69/24	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-64636 (P2017-64636)</p> <p>(22) 出願日 平成29年3月29日 (2017.3.29)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2016-78204 (P2016-78204)</p> <p>(32) 優先日 平成28年4月8日 (2016.4.8)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号</p> <p>(74) 代理人 100119091 弁理士 豊山 おぎ</p> <p>(72) 発明者 高橋 栄治 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内</p> <p>Fターム(参考) 4J001 DA01 EA04 EE23D EE27D EE30D FA03 GA01 GB02 GB06 GD07 GD08 JB01 JC01</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】

本発明は、より高分子量のポリアミドが得られる方法を提供することを目的とする。

【解決手段】

ラクタムを、反応溶媒、重合触媒、重合開始剤を用いて懸濁重合するポリアミドの製造方法において、重合開始剤として、i) 炭素数8～30のモノカルボン酸ハライド、炭素数8～30のモノカルボン酸無水物、および炭素数8～30のモノカルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の重合開始剤と、ii) 3つ以上の重合開始点を有する重合開始剤を、95:5～70:30のモル比率の範囲で用いる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラクタムを、反応溶媒、重合触媒、重合開始剤を用いて懸濁重合するポリアミドの製造方法において、重合開始剤として、i) 炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸ハライド、炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸無水物、および炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の重合開始剤と、ii) 3 つ以上の重合開始点を有する重合開始剤を、95 : 5 ~ 70 : 30 のモル比率の範囲で用いるポリアミドの製造方法。

【請求項 2】

ラクタムが、2 - ピロリドンである請求項 1 に記載のポリアミドの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミドの製造方法の一つとして、ラクタムの金属塩等の重合触媒、及び、酸クロライド等の重合開始剤を用いてラクタムをアニオン開環重合する方法が知られている（非特許文献 1 を参照）。

20

長鎖脂肪酸骨格を末端に有するポリアミドとして、末端に C10 ~ C18 の脂肪酸骨格を有し、重量平均分子量 (Mw) が 35000 ~ 100000 であるナイロン - 4 が知られている（特許文献 1 を参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】日本化学会編第 4 版実験化学講座、第 28 巻、252 - 287、(1992)

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開 2013 - 058019 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

溶媒中で懸濁重合を行い、ポリアミド粉末を合成する方法において、分散性を向上させるために、長鎖脂肪族基を末端に導入することが考えられるが、得られるポリアミドの分子量が高分子量化するに至っていない。

そこで本発明は、粉末状のポリアミドを高分子量で得られる懸濁重合方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、重合開始剤として、i) 炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸ハライド、炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸無水物、および炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の重合開始剤と、ii) 3 つ以上の重合開始点を有する重合開始剤を、特定のモル比率の範囲で用いることにより、粉末状のポリアミドを高分子量で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

(1) ラクタムを、反応溶媒、重合触媒、重合開始剤を用いて懸濁重合するポリアミドの製造方法において、重合開始剤として、i) 炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸ハライド

50

、炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸無水物、および炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の重合開始剤と、(i) 3 つ以上の重合開始点を有する重合開始剤を 95 : 5 ~ 70 : 30 のモル比率の範囲で用いるポリアミドの製造方法や、(2) ラクタムが、2 - ピロリドンである (1) に記載のポリアミドの製造方法、に関する。

【発明の効果】

【0007】

本発明の方法を用いることにより、粉末状のポリアミドを高分子量で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0008】

【図 1】実施例 1 で得られた固体のゲルパーミッションクロマトグラフィーの測定図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(ラクタム)

本発明に用いられるラクタムは、アニオン重合触媒の存在下、開環重合してポリアミドを形成するものであれば特に制限されないが、具体的には、カプロラクタム、2 - ピロリドン、バレロラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム等を例示することができる。

20

【0010】

(重合触媒)

本発明に用いられる重合触媒としては、ラクタム類のアニオン重合法で一般的に用いられる化合物を使用することができる。具体的には、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化ホウ素ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；ナトリウムメチレート、カリウムメチレート、*t*-ブトキシカリウム等のアルカリ金属アルコレート；メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム；トリエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムナトリウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、トリメチルジアルミニウムトリクロライド等のアルキルアルミニウム；ナトリウムナフタレン等のアリアルカリ金属；ブチルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムプロマイド等のグリニヤ試薬等の塩基性有機金属化合物；リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムアミド、カリウムアミド、ナトリウムビストリメチルシリルアミド、カリウムビストリメチルシリルアミド等のアルカリ金属アミド；ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド等の 4 級アンモニウムヒドロキシド等を例示することができる。

30

【0011】

これらの中でも、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、水酸化カリウム、カリウムメチレート、ナトリウムメチレート等を好ましく例示することができる。水酸化カリウム、カリウムメチレート、ナトリウムメチレートなどを使用するときは、重合に先立ちラクタムとこれらの化合物を反応させ、副生する水やアルコール類を除去後、使用することが好ましい。

40

【0012】

上記重合触媒とラクタムを反応させて得られるナトリウムピロリドン、カリウムピロリドン、ナトリウムカプロラクタム等のラクタムの金属塩をあらかじめ別途調製し、そのものを重合触媒として使用することもできる。

【0013】

本発明での重合触媒の使用量は、特に制限されないが、重合開始剤の官能基 1 mol に

50

対して 1.1 ~ 5.0 mol の範囲が好ましく、1.5 ~ 3.0 mol の範囲がより好ましい。

【0014】

(重合開始剤)

本発明の製造方法では、重合開始剤として、i) 炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸ハライド、炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸無水物、および炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の重合開始剤と、ii) 3 つ以上の重合開始点を有する重合開始剤を用いる。

【0015】

「炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸ハライド」とは、炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸化合物のカルボキシル基が、酸ハロゲン化物に変換されている化合物を意味する。

炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸化合物として、具体的には、2 - エチルヘキサン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸、アラキドン酸、イコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸などを挙げることができる。

【0016】

炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸ハライドとして具体的には、2 - エチルヘキサン酸クロライド (炭素数 8)、パルミチン酸クロライド (炭素数 16)、ステアリン酸クロライド (炭素数 18)、オレイン酸クロライド (炭素数 18)、リノール酸クロライド (炭素数 18)、 α -リノレン酸クロライド (炭素数 18)、アラキドン酸クロライド (炭素数 20)、イコサペンタエン酸クロライド (炭素数 20)、ドコサヘキサエン酸クロライド (炭素数 22)などを挙げることができる。

【0017】

「炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸無水物」とは、炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸化合物中のカルボキシル基が、他のカルボン酸化合物と脱水縮合した酸無水物または混合酸無水物を意味する。なお、「他のカルボン酸化合物」を構成していた炭素原子は、「炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸無水物」における炭素数には含まない。

炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸として、具体的には、2 - エチルヘキサン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸、アラキドン酸、イコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸などを挙げることができる。

【0018】

他のカルボン酸化合物としては、具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸等の脂肪族モノカルボン酸などを挙げることができる。

【0019】

炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸無水物として具体的には、2 - エチルヘキサン酸無水物 (炭素数 8)、パルミチン酸無水物 (炭素数 16)、ステアリン酸無水物 (炭素数 18)、オレイン酸無水物 (炭素数 18)、リノール酸無水物 (炭素数 18)、 α -リノレン酸無水物 (炭素数 18)、アラキドン酸無水物 (炭素数 20)、イコサペンタエン酸無水物 (炭素数 20)、ドコサヘキサエン酸無水物 (炭素数 22)などを挙げることができる。

【0020】

「炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸エステル」とは、炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸化合物中のカルボキシル基が、アルコールとエステル結合をした化合物を意味する。なお、「アルコール」を構成していた炭素原子は、「炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸エステル」における炭素数には含まない。

【0021】

炭素数 8 ~ 30 のモノカルボン酸化合物として、具体的には、2 - エチルヘキサン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸、アラキドン酸

10

20

30

40

50

、イコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸などを挙げることができる。

アルコールとしては、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどが挙げられる。

【0022】

炭素数8～30のモノカルボン酸エステルとして具体的には、2-エチルヘキサン酸メチルエステル(炭素数8)、パルミチン酸メチルエステル(炭素数16)、ステアリン酸メチルエステル(炭素数18)、オレイン酸メチルエステル(炭素数18)、リノール酸メチルエステル(炭素数18)、 γ -リノレン酸メチルエステル(炭素数18)、アラキドン酸メチルエステル(炭素数20)、イコサペンタエン酸メチルエステル(炭素数20)、ドコサヘキサエン酸メチルエステル(炭素数22)などを挙げることができる。

10

【0023】

3つ以上の重合開始点を有する重合開始剤とは、開環重合反応を活性化させる反応点が分子内に3つ以上有する重合開始剤である。具体的には、トリカルボン酸ハライド、トリカルボン酸無水物、トリカルボン酸エステルおよびそれらの混合物などを例示することができる。より具体的には、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸クロライド、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸クロライド、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、1,2,3-プロパントリカルボン酸クロライド等を例示することができる。

【0024】

i)炭素数8～30のモノカルボン酸ハライド、炭素数8～30のモノカルボン酸無水物、および炭素数8～30のモノカルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の重合開始剤と、ii)3つ以上の重合開始点を有する重合開始剤とのモル比率は、95:5～70:30の範囲が好ましく、90:10～80:20の範囲がさらに好ましい。

20

用いる全重合開始剤の量は、ラクタム1molに対して0.05～5.0mol%の範囲が好ましく、0.3～3.0mol%の範囲がより好ましい。

【0025】

(反応溶媒)

反応溶媒は、ラクタム、及び生成するポリアミドの溶解度の低い溶媒であれば、特に制限されない。具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、デカン、石油エーテル、流動パラフィンなどの脂肪族炭化水素系溶媒を好ましく例示でき、必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒やプロピルエーテル、ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等の脂肪族エーテル系溶媒を併用することができる。

30

【0026】

(重合方法等)

本発明のポリアミドは、所定量の塩基性重合触媒を含有するラクタムに重合開始剤を添加し、100以下、好ましくは25～60の温度でラクタムを開環重合させることにより得ることができる。

【0027】

重合操作としては、バッチ法、連続法、これらの中間的方法などを適用することができる。

【0028】

本発明の方法で製造するポリアミドの重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、5,000～1,000,000、50,000～1,000,000、50,000～500,000などを選択することができる。また、本発明の方法で製造するポリアミドの分子量分布としては、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)の比で、1.0～5.0、1.5～5.0などを選択することができる。

40

なお、重量平均分子量および数平均分子量はヘキサフロロイソプロパノールを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)にて測定したデータを標準ポリメチルメタクリレート(PMMA)の分子量に基づいて換算した値である。

【実施例】

【0029】

50

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例の範囲に限定されるものではない。

[実施例 1]

PFA製500mL丸底フラスコに2-ピロリドン(43.34g; 509.3mmol)、2-ピロリドンのナトリウム塩を24.3%含有する2-ピロリドン溶液(7.87g; 2-ピロリドンのナトリウム塩として17.9mmol)及び脱水ヘキサン(50.29g)を加え、攪拌している中に、1,3,5-ベンゼントリカルボニルトリクロライド(0.27g; 1.0mmol)及びパルミトイルクロライド(1.64g; 6.0mmol)を加え、50で8時間攪拌し、室温で一晩放置した。

反応液をろ過し、メタノール及びテトラヒドロフラン(THF)で洗浄した後、窒素気流下で風乾し、60で減圧乾燥させて、47.43gの粉体を得た。

10

【0030】

得られた固体を、ゲルパーミッシュンクロマトグラフィー(GPC)(溶媒:ヘキサフルオロイソプロパノール、標準:ポリメチルメタクリレート)で測定したところ、重量平均分子量(Mw)が105,000であり、Mw/Mn(数平均分子量)の比(分子量分布)が3.20であった。図1にGPCの測定結果を示す。

【0031】

[実施例 2]

パルミトイルクロライドの代わりに2-エチルヘキサノイルクロライド(0.98g; 6.0mmol)を使用したこと以外は、実施例1と同様に重合を行った。粉体のポリアミド4が得られた。得られたポリアミド4の分子量(Mw)は104,000であり、Mw/Mn(分子量分布)は3.58であった。

20

【0032】

[比較例 1]

パルミトイルクロライドの代わりにヘキサノイルクロライド(0.81g; 6.0mmol)を使用したこと以外は、実施例1と同様に重合を行った。ポリアミド4の塊が生成し、粉体を得ることはできなかった。

【0033】

[比較例 2]

パルミトイルクロライドの使用量を1.10g; 4.0mmolとし、1,3,5-ベンゼントリカルボニルトリクロライドの使用量を0.80g; 3.0mmolとしたこと以外は実施例1と同様に重合を行った。ポリマーの塊が生成し、粉体を得ることはできなかった。

30

【0034】

[比較例 3]

1,3,5-ベンゼントリカルボニルトリクロライドを使用しなかったこと以外は、実施例1と同様に重合を行った。粉体のポリマーが得られたが、分子量(Mw)は61,000であり、Mw/Mn(分子量分布)は3.84であった。

【 図 1 】

