

(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
2023年5月25日(25.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/089941 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 69/28 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
C08G 69/30 (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/034922

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2022年9月20日(20.09.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-187868 2021年11月18日(18.11.2021) JP

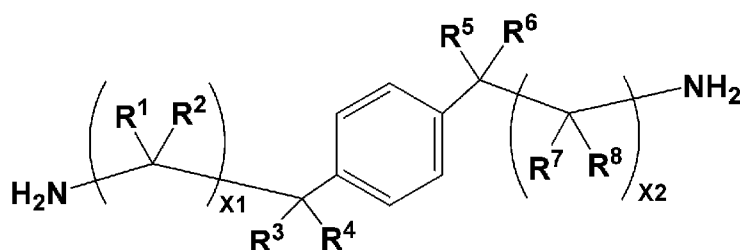
(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大塚 浩介(OTSUKA Kosuke); 〒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).
岡島 裕矢(OKAJIMA Yuya); 〒2540016 神奈川県

(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,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLYAMIDE RESIN, AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂の製造方法、および、樹脂組成物



(57) Abstract: The present invention provides a novel method for manufacturing a polyamide resin obtained by polycondensation of a diamine represented by formula (1) and an aliphatic dicarboxylic acid. The present invention also provides a resin composition in which a polyamide resin is used. The method for manufacturing a polyamide resin includes polycondensing a diamine and a dicarboxylic acid in the presence of water to obtain a primary polycondensate, and increasing the degree of polymerization of the primary polycondensate, more than 30 mol% of the diamine being a diamine represented by formula (1), and 20 mol% or more of the dicarboxylic acid being an aromatic dicarboxylic acid. In formula (1), R¹-R⁸ each independently represent a hydrogen atom or an aliphatic group having 1-5 carbon atoms. X1 and X2 each independently is 1 or 2.

(57) 要約: 式(1)で表されるジアミンと、脂肪族ジカルボン酸を重縮合させたポリアミド樹脂について、新規な製造方法の提供。ポリアミド樹脂を用いた樹脂組成物の提供。ジアミンとジカルボン酸を、水の存在下で重縮合させて一次重縮合物を得ること、および、一次重縮合物を高重合度化することを含み、ジアミンの30モル%超が、式(1)で表されるジアミンであり、ジカルボン酸の20モル%以上が、芳香族ジカルボン酸である、ポリアミド樹脂の製造方法。式(1)中、R¹~R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~5の脂肪族基を表す。X1およびX2は、それぞれ独立に、1または2である。

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：ポリアミド樹脂の製造方法、および、樹脂組成物
技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド樹脂の製造方法、および、樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、その優れた加工性、耐久性、耐熱性、ガスバリア性、耐薬品性等の観点から、各種工業材料として幅広く用いられている。

そのようなポリアミド樹脂としては、古くから、ポリアミド6やポリアミド66に代表される脂肪族ポリアミド樹脂が用いられてきた。さらに、ポリアミド樹脂の原料に芳香族ジカルボン酸および／または芳香族ジアミンを用いた芳香族ポリアミド樹脂も用いられるようになってきている。このような芳香族ポリアミド樹脂は、例えば、特許文献1、2等に記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭62-054725号公報

特許文献2：特開平08-003312号公報

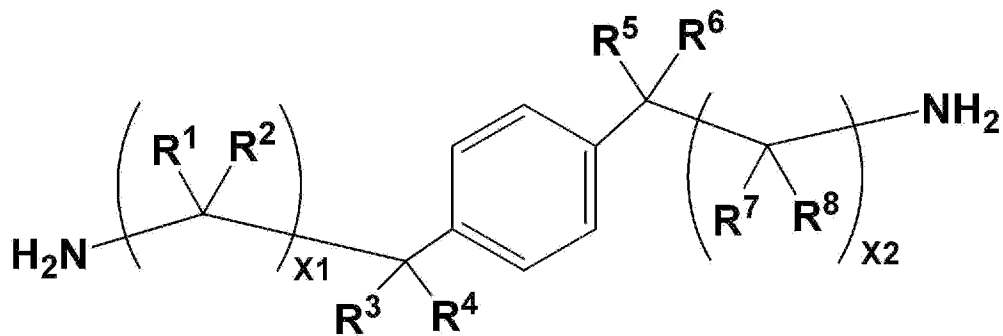
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ここで、本発明者らは、式(1)で表されるジアミンと、ジカルボン酸を重縮合させたポリアミド樹脂を開発した。そして、かかるポリアミド樹脂について、新規な製造方法が求められている。

式(1)

[化1]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表す。 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、1または2である。)

[0005] 本発明はかかる課題を解決することを目的とするものであって、式(1)で表されるジアミンと、ジカルボン酸を重縮合させたポリアミド樹脂について、新規な製造方法を提供することを目的とする。

また、前記製造方法等で得られたポリアミド樹脂を用いた樹脂組成物を開示することを目的とする。

課題を解決するための手段

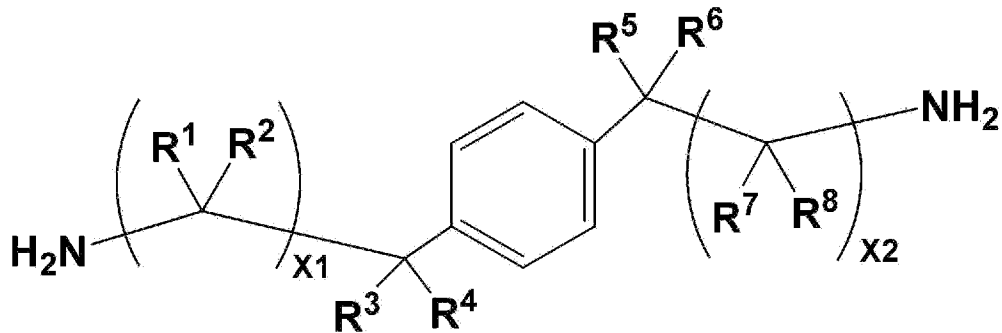
[0006] 上記課題のもと、本発明者らが検討を行った結果、式(1)で表されるジアミンを含むジアミンとジカルボン酸とを、水の存在下で重縮合させて一次重縮合物を得ること、および、一次重縮合物を高重合度化することにより、優れたポリアミド樹脂が得られることを見出した。

具体的には、下記手段により、上記課題は解決された。

<1>ジアミンとジカルボン酸を、水の存在下で重縮合させて一次重縮合物を得ること、および、前記一次重縮合物を高重合度化することを含み、前記ジアミンの30モル%超が、式(1)で表されるジアミンであり、前記ジカルボン酸の20モル%以上が、芳香族ジカルボン酸である、ポリアミド樹脂の製造方法。

式(1)

[化2]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表す。 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、1または2である。)

<2>前記重縮合における攪拌は、攪拌翼を用いて行い、前記攪拌翼の軸と反応槽の天板の間にシール液を配置してシールすることを含む、<1>に記載の製造方法。

<3>前記ジアミンと前記ジカルボン酸を同時に重縮合反応系に添加することを含む、<1>または<2>に記載のポリアミド樹脂の製造方法。

<4>重縮合反応系に添加される水の量が、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、28～80質量%である、<1>～<3>のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂の製造方法。

<5>重縮合反応系から、前記水の一部を抜き、前記重縮合をさらに進行させることを含む、<1>～<4>のいずれか1つに記載の製造方法。

<6>前記一次重縮合物の高重合度化を固相重合により行う、<1>～<5>のいずれか1つに記載の製造方法。

<7>前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の50モル%以上がp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位であり、前記ジカルボン酸由来の構成単位の65モル%以上が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、<1>～<6>のいずれか1つに記載の製造方法。

<8>前記ジカルボン酸由来の構成単位の65～97モル%が芳香族ジカル

ボン酸由来の構成単位であり、3～35モル%が脂環式ジカルボン酸由来の構成単位である、＜7＞に記載の製造方法。

＜9＞前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の50モル%以上が、p-ベンゼンジエタンアミンに由来する構成単位であり、前記ジカルボン酸の構成単位の20モル%以上95モル%未満が、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位であり、5モル%超80モル%以下が炭素数4～15の α ， ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来の構成単位である、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の製造方法。

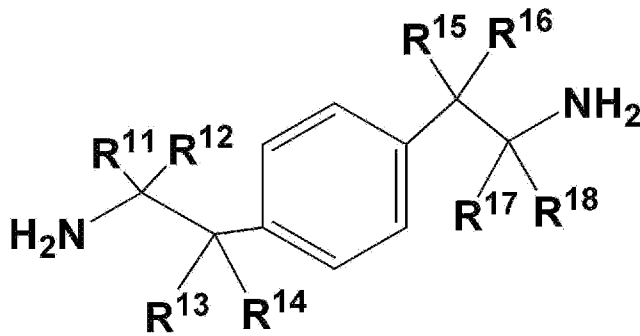
＜10＞前記ジカルボン酸の構成単位の5モル%超80モル%以下がアジピン酸およびセバシン酸から選択されるジカルボン酸由来の構成単位である、＜9＞に記載の製造方法。

＜11＞前記ジカルボン酸由来の構成単位の40～90モル%が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位であり、10～60モル%が炭素数4～15の α ， ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位である、＜9＞に記載の製造方法。

＜12＞前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70～97モル%が、p-ベンゼンジエタンアミンに由来し、3～30モル%が、式（1-1）で表されるジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、芳香族ジカルボン酸に由来する、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の製造方法。

式（1-1）

[化3]

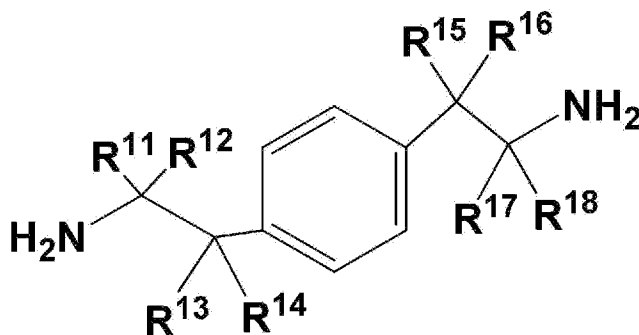


(式(1-1)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つおよび $R^{15} \sim R^{18}$ の少なくとも1つは炭素数1～5の脂肪族基である。)

<13>前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1-1)で表されるジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸に由来する、<1>～<6>のいずれか1つに記載の製造方法。

式(1-1)

[化4]



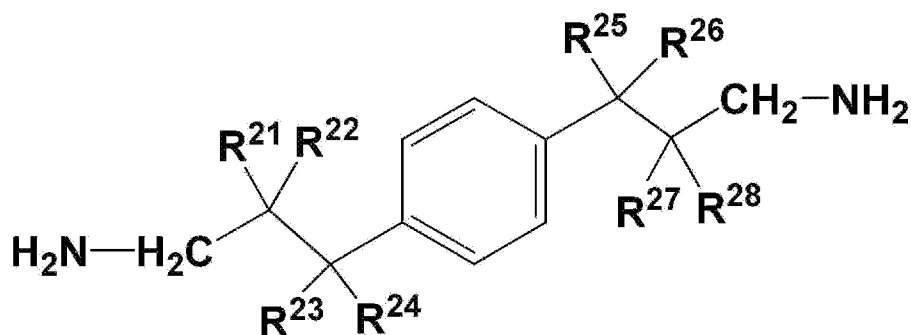
(式(1-1)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つおよび $R^{15} \sim R^{18}$ の少なくとも1つは炭素数1～5の脂肪族基である。)

<14>前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由

来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の50モル%以上が、式(1-2)で表される化合物に由来し、前記ジカルボン酸の構成単位の50モル%超が、芳香族ジカルボン酸に由来する、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の製造方法。

式(1-2)

[化5]

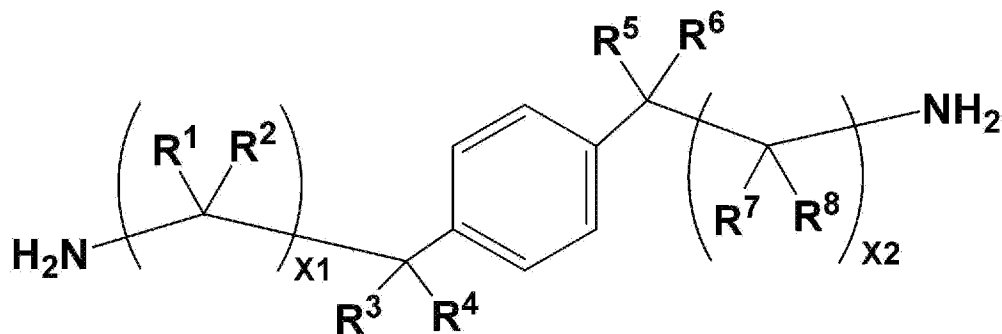


(式(1-2)中、 $R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表す。)

＜15＞ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1)で表されるジアミン由来の構成単位であり、前記ジカルボン酸由来の構成単位の20モル%以上が、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、ポリアミド樹脂と、強化材を含む、樹脂組成物。

式(1)

[化6]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表す。 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、1または2である。)

発明の効果

[0007] 本発明により、式(1)で表されるジアミンと、ジカルボン酸を重縮合させたポリアミド樹脂について、新規な製造方法を提供可能になった。

また、前記製造方法等で得られたポリアミド樹脂を用いた樹脂組成物を提供可能になった。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施するための形態(以下、単に「本実施形態」という)について詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

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

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

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書で示す規格で説明される測定方法等が年度によって異なる場合、特に述べない限り、2021年1月1日時点における規格に基づくものとする。

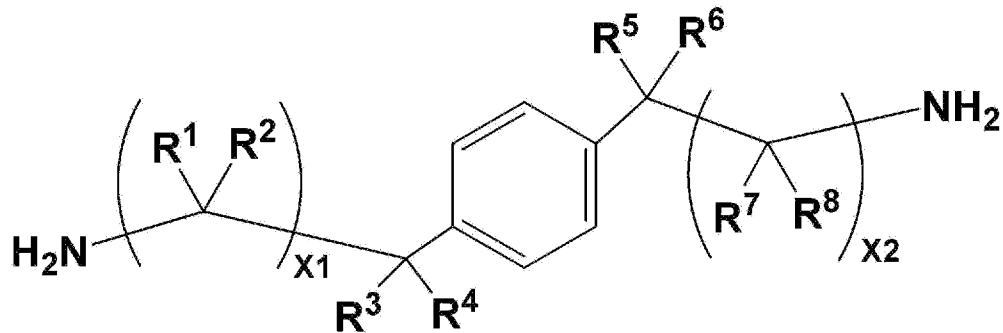
[0009] 本明細書における圧力は、特記しない限り、絶対圧(真空時を0MPa)とした値である。

[0010] 本実施形態のポリアミド樹脂の製造方法は、ジアミンとジカルボン酸を、水の存在下で重縮合させて一次重縮合物を得ること、および、前記一次重縮合物を高重合度化することを含み、前記ジアミンの30モル%超(好ましくは57モル%超)が、式(1)で表されるジアミンであり、前記ジカルボン

酸の20モル%以上が、芳香族ジカルボン酸であることを特徴とする。

式(1)

[化7]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表す。 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、1または2である。)

式(1)で表されるジアミンと、脂肪族ジカルボン酸を重縮合させたポリアミド樹脂について、新規な方法によってポリアミド樹脂を製造できる。特に、前記ポリアミド樹脂の量産が可能になる。また、相対的に高分子量のポリアミド樹脂が得られる。

[0011] 本実施形態のポリアミド樹脂の製造方法は、ジアミンとジカルボン酸を、水の存在下で重縮合させて一次重縮合物を得ることを含む。ここでの水は、ジアミンとジカルボン酸の重縮合によって生成する縮合水ではなく、重縮合反応系に添加した水の存在下で、ジアミンとジカルボン酸の重縮合反応を開始させることを意味する。

[0012] 本明細書においては、ジアミンとジカルボン酸を、水の存在下で重縮合させて一次重縮合物を得る工程(重縮合反応工程)のうち、水抜き工程前を前期重縮合工程、水抜き工程後一次重縮合物を得るまでを後期重縮合工程ということがある。

[0013] 本実施形態の製造方法で用いるポリアミド樹脂の原料となるジアミンは、30モル%超が、式(1)で表されるジアミンである。ジアミンの好ましい組成は、詳細を後述するポリアミド樹脂の組成に応じて、適宜選択される。

また、ジカルボン酸は、20モル%以上が、芳香族ジカルボン酸である。ジカルボン酸の好ましい組成も、詳細を後述するポリアミド樹脂の組成に応じて、適宜選択される。

[0014] 本実施形態の製造方法において、ジアミンとジカルボン酸は、同時に重縮合反応系に添加することが好ましい。同時に添加とは、完全に同時に添加する場合の他、ごくわずかな時間差で添加する場合も含む趣旨である。すなわち、同時に添加とは、ジアミンとジカルボン酸の一方を先に重縮合反応系に添加した後、他方を後から添加するのではなく、同時期に添加することを含む趣旨である。

[0015] 水の存在下で重縮合させて一次重縮合物を得る工程においては、ジアミンとジカルボン酸をオートクレーブ等の反応槽に投入し、攪拌しながら行うことが好ましい。反応槽内は、窒素置換することが好ましい。反応槽の容量は、1L～100m³の中から適宜選択できる。反応槽のサイズの一例は1～10Lであり、他の一例は10L～1000Lであり、さらに他の一例は、1m³～100m³である。

重縮合反応における攪拌は、攪拌翼を用いて行うことが好ましい。攪拌翼は、ダブルヘリカルリボン翼であることが好ましい。

また、本実施形態の製造方法においては、攪拌翼の軸と反応槽の天板の間にシール液を配置してシールして、重縮合反応を進行させることが好ましい。このようなシール液を用いるメカニカルシール方式を採用することにより、重縮合反応系に高圧をかけても、反応系が密封され、ジアミン・ジカルボン酸、合成中の重縮合物などの漏れをなくすることができる。結果として、より精密にポリアミド樹脂の組成を設計することができ、より品質に優れたポリアミド樹脂が得られる。

シール液の種類は特に定めるものではないが、オイルおよび／または水を含むことが好ましく、少なくともオイルを含むことがより好ましい。また、メカニカルシール方式を採用する場合において、シングルメカニカルシール方式でも、ダブルメカニカルシール方式でもよいが、ダブルメカニカルシール

ル方式が好ましい。

[0016] 本実施形態の製造方法では、これらのジアミンおよびジカルボン酸を、水の存在下で重縮合させ、一次重縮合物を得る。例えば、反応槽にジアミンおよびジカルボン酸と共に水を添加する。さらに、必要に応じて、触媒（好ましくは、リン系触媒）、酸化防止剤や末端封止剤なども一緒に添加してもよい。

重縮合反応系に添加される水の量は、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、28質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、32質量%以上であることがさらに好ましく、33質量%以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、反応系の流動性が向上し、前期重縮合を均一に進行させることができる傾向にある。また、前記水の量は、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることがさらに好ましく、50質量%以下であることが一層好ましく、40質量%以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、加熱効率の向上および次工程での水の留去量が低減し、生産性が向上する傾向にある。前記「重縮合反応系に存在する物質の総量」とは、重縮合反応系に存在するすべての物質（水、ジアミン、ジカルボン酸、および、添加剤等）の総量を意味する。一例は、反応槽に投入された水、ジアミン、ジカルボン酸、および、添加剤等の総量である。

[0017] 本実施形態の製造方法における前期重縮合工程の反応温度（前期重縮合工程における反応槽の最高到達温度）は、100℃以上であることが好ましく、115℃以上であることがより好ましく、130℃以上であることがさらに好ましく、145℃以上であることが一層好ましく、155℃以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、ナイロン塩（ジアミンとジカルボン酸の塩）の形成が促進され、後の後期重縮合で良質な一次重縮合物が得られる傾向にある。また、前記前期重縮合工程の反応温度は、220℃以下であることが好ましく、190℃以下であることがより好

ましく、 180°C 以下であることがさらに好ましく、 170°C 以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、反応中のジアミンの劣化が抑えられ、重縮合物の分子量分布が狭くなる傾向にある。

本実施形態の製造方法においては、前期重縮合工程の最高到達温度に到達するまで、重縮合反応系を徐々に昇温することが好ましく、通常は、 $3\sim 120$ 分の時間をかけて昇温することが好ましい。前期重縮合工程における重縮合反応系の昇温速度としては、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上が好ましく、また、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下が好ましい。

[0018] 本実施形態の製造方法において、前期重縮合工程の反応時間（最高到達温度に達してからの反応時間）は、 30 分以上であることが好ましく、また、 120 分以下であることが好ましい。

[0019] 前期重縮合工程においては、圧力をかけながら重縮合反応を行うことが好ましい。前記圧力は、 0.3 MPa 以上であることが好ましく、 0.4 MPa 以上であることがより好ましく、 0.5 MPa 以上であることがさらに好ましく、 0.55 MPa 以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、原料モノマーの揮発が抑制され、狙いの分子量の樹脂組成物が得られやすくなる。また、前記圧力は、 2.5 MPa 以下であることが好ましく、 1.5 MPa 以下であることがより好ましく、 1.1 MPa 以下であることがさらに好ましく、 0.8 MPa 以下であることが一層好ましく、 0.65 MPa 以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、反応温度を下げることができ、生産性が向上する傾向にある。

[0020] 本実施形態の製造方法においては、重縮合反応系から、水の一部を抜き、さらに、重縮合を進行させることが好ましい。水抜き工程を含むことにより、重縮合反応の進行が促進され、より高分子量の一次重縮合物が得られる傾向にある。しかしながら、水抜き工程なしに、十分に重縮合反応が進行する場合は、水抜き工程は設けなくてもよい。水抜き工程を行わない場合、重縮合反応工程における、反応温度、反応時間、および、反応圧力は、前期重縮

合工程の条件のまま進行させることが好ましい。

水抜き工程は、徐々に水を抜くことが好ましく、例えば、反応系の水の総量の10質量%の水を1～5時間かけて抜くことが好ましい。

[0021] 水抜き工程における、重縮合反応系に存在する水の量は、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、14質量%以上、また、40質量%以下となるように水抜きすることが好ましい。前記水抜き後の重縮合反応系に存在する水の量は、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、16質量%以上であることがより好ましく、18質量%以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、反応中の攪拌トルクが低減し、均一に反応を進行させることができる傾向にある。なお、重縮合反応系に存在する水の量が、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、10質量%以下となると、反応物が反応槽内で固化し、攪拌が困難となる傾向にある。また、前記水抜き後の重縮合反応系に存在する水の量は、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、33質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましく、27質量%以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、重縮合反応が促進され、より高分子量の一次重縮合物が得られる傾向にある。

ここでの水は、重縮合反応系に最初に添加した水のほか、重縮合によって生成した縮合水も含まれる。

[0022] 水抜き工程においては、一度に上記水の量となるように水を除いてもよいし、上記水の量が維持されるように、水抜き工程中において水を徐々に除いてもよい。

[0023] 水抜き工程における反応温度は、140℃以上であることが好ましく、155℃以上であることがより好ましく、170℃以上であることがさらに好ましく、175℃以上であることが一層好ましく、195℃以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、水の留去および前期重縮合物の重縮合が促進される傾向にある。また、前記水抜き工程における反応温度は、240℃以下であることが好ましく、215℃以下であるこ

とがより好ましく、 210°C 以下であることがさらに好ましく、 205°C 以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、水抜き工程中の前期重縮合物の劣化が抑えられる傾向にある。

本実施形態の製造方法においては、上記水抜き工程の反応温度に到達するまで、徐々に昇温することが好ましく、通常は、 $3\sim 120$ 分の時間をかけて昇温することが好ましい。また、水抜き工程における重縮合反応系の昇温速度としては、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上が好ましく、また、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下が好ましい。

[0024] 本実施形態の製造方法においては、水抜き工程における反応時間（最高到達温度に達してからの反応時間）は、 30 分以上であることが好ましく、また、 10 時間以下であることが好ましく、 7 時間以下であることが好ましい。

[0025] 水抜き工程においては、圧力をかけながら重縮合反応を行うことが好ましい。前記圧力は、 0.5 MPa 以上であることが好ましく、 0.8 MPa 以上であることがより好ましく、 1.2 MPa 以上であることがさらに好ましく、 1.5 MPa 以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、未反応モノマーが水とともに留去されることを抑え、ジアミンとジカルボン酸のモル比のずれが生じにくい傾向にある。また、前記圧力は、 2.5 MPa 以下であることが好ましく、 2.3 MPa 以下であることがより好ましく、 2.1 MPa 以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、水抜き工程中の前期重縮合物の劣化が抑えられる傾向にある。

[0026] 前期重縮合工程における反応槽の攪拌トルクに対する、水抜き工程における反応槽の攪拌トルクの倍率（水抜き工程／前期重縮合工程）が、 1 倍超であることが好ましく、 1.1 倍以上であることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、より高分子量の前期重縮合物となり、後期重縮合工程で高分子量化しやすい傾向にある。また、上限値としては、 20 倍以下が实际的であり、 10 倍以下が好ましい。前記上限値以下とすることにより、

反応系の流動性が保たれ、均一に反応を進行させることができる傾向にある。

[0027] 本実施形態においては、水抜き工程後、さらに、重縮合反応を進行させることが好ましい。このような後期重縮合工程を含むことにより、所望の分子量を有する一次重縮合物を得やすくなる。

[0028] 後期重縮合工程における反応温度は、 140°C 以上であることが好ましく、 155°C 以上であることがより好ましく、 170°C 以上であることがさらに好ましく、 195°C 以上であることが一層好ましく、 205°C 以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、重縮合反応が促進され、より高分子量の一次重縮合物が得られる傾向にある。また、前記後期重縮合工程における反応温度は、 265°C 以下であることが好ましく、 255°C 以下であることがより好ましく、 245°C 以下であることがさらに好ましく、 240°C 以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、反応中の一次重縮合物の劣化が抑えられる傾向にある。

本実施形態の製造方法においては、上記後期重縮合工程の反応温度に到達するまで、徐々に昇温することが好ましく、通常は、 $3\sim 120$ 分の時間をかけて昇温することが好ましい。後期重縮合工程における重縮合反応系の昇温速度としては、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上が好ましく、また、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下が好ましい。

[0029] 後期重縮合工程における反応時間（最高到達温度に達してからの反応時間）は、 30 分以上であることが好ましく、また、 10 時間以下であることが好ましく、 7 時間以下であることが好ましい。

[0030] 後期重縮合工程においては、圧力をかけながら重縮合反応を行うことが好ましい。前記圧力は、 0.5 MPa 以上であることが好ましく、 0.8 MPa 以上であることがより好ましく、 1.2 MPa 以上であることがさらに好ましく、 1.5 MPa 以上であることが一層好ましく、 1.8 MPa 以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、未反応モノマーおよび低分子量成分の揮発が抑制され、狙いの分子量のポリアミド樹脂が得られやす

くなる。また、前記圧力は、3.5 MPa以下であることが好ましく、3.3 MPa以下であることがより好ましく、3.1 MPa以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、後期重縮合工程中の重縮合物の劣化が抑えられる傾向にある。

[0031] 後期重縮合工程における重縮合反応系に存在する水の量（例えば、反応槽に存在する物質の総量中の水の割合）は、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、14質量%以上であることが好ましく、16質量%以上であることがより好ましく、18質量%以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、攪拌トルクが低減し、均一に反応を進行させることができる傾向にある。なお、重縮合反応系に存在する水の量が、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、10質量%以下となると、反応物が反応槽内で固化し、攪拌が困難となる場合がある。また、後期重縮合工程中に重縮合反応系に存在する水の量は、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、40質量%以下であることが好ましく、33質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましく、27質量%以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、重縮合反応が促進され、より高分子量の一次重縮合物が得られる傾向にある。

ここでの水は、重縮合反応系に最初に添加した水のほか、重縮合によって生成した縮合水も含まれる。

[0032] 本実施形態の製造方法においては、一次重縮合物を高重合度化することを含む。

本実施形態の製造方法においては、一次重縮合物の高重合度化に際し、反応槽から、一次重縮合物を抜き出して、高分子量化することが好ましい。抜き出しは、例えば、反応槽の下部にノズルを設け、前記ノズルから、常圧の容器に取り出すことができる。また、本実施形態においては、一次重縮合物を反応槽から取り出した後、乾燥して、粉末状の一次重縮合物とすることが好ましい。

抜き出し時の反応槽の水の量は、重縮合反応系に存在する物質の総量に対

し、20質量%以上が好ましく、また、30質量%以下が好ましい。反応槽からの抜き出し速度は、100g/分以上が好ましく、また、500g/分以下が好ましい。また、一次重縮合物の酸化劣化を一層低減させ得る点から、大気圧下にある窒素雰囲気中に抜き出すことが好ましい。

[0033] 一次重縮合物の数平均分子量は、500以上であることが好ましく、800以上であることがより好ましく、2000以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、後の高重合度化が進行しやすく、より高分子量のポリアミド樹脂が得られる傾向にある。また、一次重縮合物の数平均分子量は、10000以下であることが好ましく、7000以下であることがより好ましく、5000以下であることがさらに好ましく、4000以下であることが一層好ましく、3600以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、一次重縮合物の流動性が良くなり、抜き出し時の吐出が安定しやすい傾向にある。

また、一次重縮合物の重量平均分子量 (M_w) は、1000以上であることが好ましく、3000以上であることがより好ましく、4000以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、後の高重合度化が進行しやすく、より高分子量のポリアミド樹脂が得られる向上する傾向にある。また、一次重縮合物の重量平均分子量 (M_w) は、20000以下であることが好ましく、16000以下であることがより好ましく、13000以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、一次重縮合物の流動性が良くなり、抜き出し時の吐出が安定しやすい傾向にある。

さらに、一次重縮合物の分散度 (M_w/M_n) は、5.00以下であることが好ましく、4.50以下であることがより好ましく、4.20以下であることがさらに好ましく、3.50以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、後の高重合度化で得られるポリアミド樹脂の分散度がより小さくなり、成形後の機械的強度が向上する傾向にある。また、一次重縮合物の分散度 (M_w/M_n) は、1.2以上であってもよく、2.0以上であ

ってもよい。前記下限値以上とすることにより、後の高重合度化で得られるポリアミド樹脂の流動性が良くなり、成形性が向上する傾向にある。

[0034] 一次重縮合物の末端アミノ基濃度と末端カルボキシル基濃度の比（アミノ基濃度／カルボキシル基濃度）は、0.9～1.1であることが好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

[0035] 本実施形態のポリアミド樹脂の製造方法は、ジアミンとジカルボン酸の一次重縮合物を高重合度化することを含む。高重合度化により、ポリアミド樹脂の数平均分子量を2倍以上とすることが好ましく、また、10倍以下とすることが好ましい。

高重合度化の手段としては、公知の方法を採用でき、固相重合、脱気押出等が例示され、固相重合が好ましい。

固相重合をする場合、200℃以上で加熱することが好ましく、230℃以上で加熱することがより好ましく、また、310℃以下で加熱することが好ましく、280℃以下で加熱することがより好ましい。固相重合の際の加熱時間は、30分～20時間が好ましく、1～3時間がより好ましい。固相重合装置の具体例としては、回転乾燥機、振動乾燥機、伝導加熱型乾燥機（例えば、トーラスディスク：ホソカワミクロン（株）製、ソリッドエアー：ホソカワミクロン（株）製）などが挙げられる。

[0036] 本実施形態の製造方法で得られるポリアミド樹脂の数平均分子量は、1000以上であることが好ましく、3000以上であることがより好ましく、5000以上であることがさらに好ましく、6000以上であることが一層好ましい。また、前記ポリアミド樹脂の数平均分子量は、30000以下であることが好ましく、20000以下であることがより好ましく、13000以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、成形時の流動性がよくなり、成形性が向上する傾向にある。

また、本実施形態の製造方法で得られるポリアミド樹脂の重量平均分子量（Mw）は、3000以上であることが好ましく、8000以上であること

がより好ましく、10000以上であることがさらに好ましく、20000以上であることが一層好ましく、30000以上であることがさらに一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、成形後の機械的強度がより向上する傾向にある。また、前記ポリアミド樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、100000以下であることが好ましく、80000以下であることがより好ましく、60000以下であることがさらに好ましく、50000以下であることが一層好ましく、45000以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、成形時の流動性がよく、成形性が向上する傾向にある。

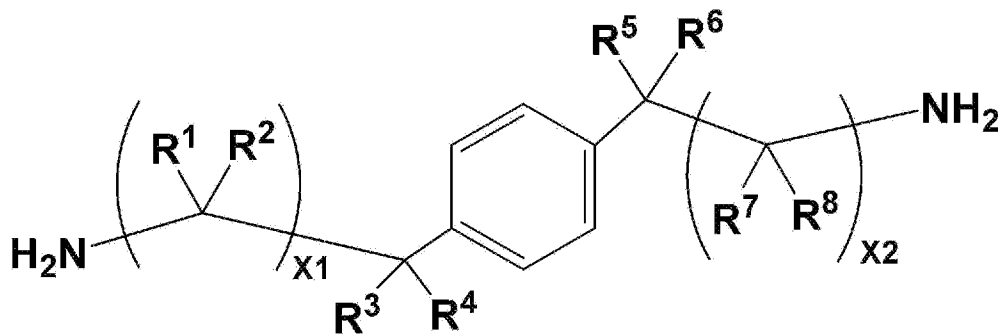
さらに、本実施形態の製造方法で得られるポリアミド樹脂の分散度 (M_w/M_n) は、10.00以下であることが好ましく、6.00以下であることがより好ましく、5.50以下であることがさらに好ましく、5.00以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、成形後の機械的強度が向上する傾向にある。また、前記ポリアミド樹脂の分散度 (M_w/M_n) は、1.20以上であってもよく、2.00以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、成形時の流動性が良くなり、成形性が向上する傾向にある。

[0037] 次に、本実施形態の製造方法で得られるポリアミド樹脂について説明する。

本実施形態においては、本実施形態で得られるポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1)で表されるジアミン由来の構成単位であり、ジカルボン酸由来の構成単位の20モル%以上が、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である。

式(1)

[化8]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表す。 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、1または2である。)

[0038] 本実施形態で得られるポリアミド樹脂の第一の実施形態は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の50モル%以上がp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位であり、前記ジカルボン酸由来の構成単位の65モル%以上が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位であるポリアミド樹脂である。

[0039] 第一の実施形態のポリアミド樹脂においては、ジアミン由来の構成単位中のp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位の割合が、50モル%以上であり、60モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがさらに好ましく、80モル%以上であることが一層好ましく、90モル%以上であることがより一層好ましく、94モル%以上であることがさらに一層好ましく、96モル%以上、98モル%、99モル%以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、降温結晶化エンタルピー変化(ΔH)を高くでき、成形性が向上する傾向にある。ジアミン由来の構成単位中のp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位の割合の上限は100モル%である。

[0040] 第一の実施形態のポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位として、p-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位以外の他のジアミン由来の構成単位を含んでいてもよい。このような他の構成単位としては、m-ベンゼンジ

エタンアミン、*o*-ベンゼンジエタンアミン、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよびベンゼンジエタンアミン以外の他の芳香族ジアミンが例示され、*m*-ベンゼンジエタンアミンが好ましい。

第一の実施形態のポリアミド樹脂は、他のジアミン由来の構成単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

第一の実施形態のポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位として、*m*-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位を含む場合、*p*-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位が70～99モル%（好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは93モル%以上）であり、*m*-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位が1～30モル%（好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは7モル%以下）であることが好ましい。

[0041] 脂肪族ジアミンとしては、公知の脂肪族ジアミンを広く採用でき、炭素数が6～12の脂肪族ジアミンが好ましく、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミンの直鎖状脂肪族ジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、4-メチル-1, 8-オクタンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン、2, 2, 4-／2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2-メチル-1, 7-ヘプタンジアミンなどの分岐鎖状脂肪族ジアミンが例示される。

脂環式ジアミンとしては、公知の脂環式ジアミンを広く採用でき、1, 2-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、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、イソホロンジアミン、4, 4'-チオビス（シクロヘキサ-1-アミン）、4, 4'-チオビス（シクロヘキサ-1-アミン）等が例示される。

[0042] 他の芳香族ジアミンについては、国際公開第2017／126409号の

段落 0052 の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0043] 第一の実施形態のポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位中の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合が 65 モル%以上である。前記下限値以上とすることにより、融点がより高く、かつ、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られる傾向にある。

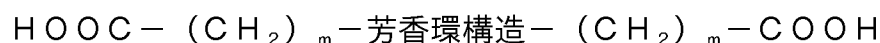
第一の実施形態のポリアミド樹脂においては、ジカルボン酸由来の構成単位中の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合が、65 モル%以上であり、70 モル%以上であることが好ましく、75 モル%以上であることがより好ましく、80 モル%以上であることがさらに好ましく、90 モル%以上であることが一層好ましく、94 モル%以上であることがより一層好ましく、用途に応じて、96 モル%以上、98 モル%、99 モル%以上であってもよい。上限値は、100 モル%であってもよいが、用途に応じて、97 モル%以下であってもよい。

第一の実施形態のポリアミド樹脂は、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0044] 第一の実施形態における芳香族ジカルボン酸の好ましい一例は、フェニレンジカルボン酸である。

第一の実施形態における芳香族ジカルボン酸の好ましい他の一例は、式 (FC) で表される芳香族ジカルボン酸である。

式 (FC)



(式 (FC) 中、 m は 0、1 または 2 を示す。)

[0045] m は、0 または 1 が好ましく、0 がさらに好ましい。

[0046] 式 (FC) において、芳香環構造は、芳香環を含む構造であり、芳香環のみからなる構造、または、芳香環とその置換基のみからなる構造であることが好ましく、芳香環のみからなる構造がより好ましい。芳香環が有していてもよい置換基は、炭素数 1～3 のアルキル基またはハロゲン原子が例示され

る。芳香環はハロゲン原子で置換されていない方が好ましい。

芳香環構造は、単環または縮合環のいずれであってもよく、単環が好ましい。また、芳香環を構成する炭素数も特に定めるものではないが、4～15員環が好ましい。

前記芳香環構造は、より具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環またはこれらの環に置換基を有しているものが好ましく、ベンゼン環、または、ベンゼン環に置換基を有しているものがより好ましい。

[0047] より具体的には、第一の実施形態において、芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸、フェニレン二酢酸（*o*-フェニレン二酢酸、*p*-フェニレン二酢酸、*m*-フェニレン二酢酸）、ナフタレンジカルボン酸（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および2, 7-ナフタレンジカルボン酸）が例示される。

この中でも、イソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸から選択されることが好ましく、イソフタル酸およびフェニレン二酢酸がより好ましく、イソフタル酸がさらに好ましい。特に、芳香族ジカルボン酸の90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上、一層好ましくは99モル%以上が、前記芳香族ジカルボン酸であることが好ましい。

特にイソフタル酸を用いることにより、降温結晶化エンタルピー変化（ ΔH ）を高くでき、成形性を向上させることができる。また、質量減少率を低くすることができる。

一方、第一の実施形態のポリアミド樹脂において、フェニレン二酢酸を用いる場合、*p*-フェニレン二酢酸50～100モル%と、*m*-フェニレン二酢酸50～0モル%を含むことが好ましい。

[0048] 次に、第一の実施形態のポリアミド樹脂における、ジカルボン酸由来の構成単位の好ましい実施形態を述べる。

第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Aは、ジカルボン酸由来の構成単位の95モル%超が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である形態である。ジカルボン酸由来の構成単位の95モル%超が芳香族ジカルボン酸から構成されることにより、高い融点および高いガラス転移温度を維持しつつ、質量減少率を低くすることができる。さらに、降温結晶化エンタルピー変化(ΔH)を高くでき、成形性がより向上する傾向にある。加えて、アウトガスの量を減らすことができる。

[0049] 第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Aにおいて、ジカルボン酸由来の構成単位中の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合は、96モル%以上であることが好ましく、97モル%以上であることがより好ましく、98モル%以上であることがさらに好ましく、99モル%以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、降温結晶化エンタルピー変化(ΔH)を高くでき、成形性がより向上する傾向にある。また、前記ジカルボン酸由来の構成単位中の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合の上限値は、100モル%であってもよい。

[0050] 第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Aにおいて、芳香族ジカルボン酸は、上述の式(F C)で表される芳香族ジカルボン酸であることが好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸から選択されることがより好ましく、イソフタル酸および／またはフェニレン二酢酸がさらに好ましく、イソフタル酸が一層より好ましい。特に、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上、一層好ましくは99モル%以上が、前記芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である。

特にイソフタル酸を用いることにより、降温結晶化エンタルピー変化(ΔH)を高くでき、成形性を向上させることができる。また、質量減少率を低

くすることができる。

[0051] 第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Aにおいて、フェニレン二酢酸を用いる場合、芳香族ジカルボン酸は、p-フェニレン二酢酸50～100モル%と、m-フェニレン二酢酸50～0モル%を含むことが好ましい。p-フェニレン二酢酸とm-フェニレン二酢酸の合計は、全ジカルボン酸由来の構成単位の100モル%以下であり、97～100モル%であることが好ましい。

[0052] 第一の実施形態のポリアミド樹脂において、ジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Bは、ジカルボン酸由来の構成単位の65～97モル%が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位であり、3～35モル%が脂環式ジカルボン酸由来の構成単位である形態である。前記芳香族ジカルボン酸由来の構成単位と脂環式ジカルボン酸由来の構成単位の合計は、全ジカルボン酸由来の構成単位の100モル%以下であり、97～100モル%であることが好ましい。

第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Bは、ジカルボン酸由来の構成単位が、芳香族ジカルボン酸と脂環式ジカルボン酸から構成される。このような構成とすることにより、高い融点および高いガラス転移温度を維持しつつ、質量減少率を低くすることができる。さらに、降温結晶化エンタルピー変化(ΔH)を高くでき、成形性がより向上する傾向にある。加えて、アウトガスの量を減らすことができる。

[0053] 第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Bにおいて、ジカルボン酸由来の構成単位中の芳香族ジカルボン酸の割合は、65モル%以上であり、70モル%以上であることが好ましく、75モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、85モル%以上であることが一層好ましく、88モル%以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、融点がより高く、かつ、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られる傾向にある。また、前記ジカルボン酸由来の構成単位中の芳香族ジカルボン酸の割合は、97

モル％以下であり、96モル％以下であることが好ましく、94モル％以下、92モル％以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、質量減少率を低くすることができ、成形時の熱安定性がより向上する傾向にある。

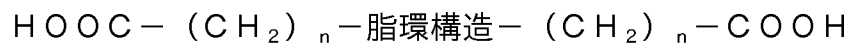
[0054] 第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Bにおいて、ジカルボン酸由来の構成単位中の脂環式ジカルボン酸の割合は、3モル％以上であり、4モル％以上であることが好ましく、6モル％以上、8モル％以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、質量減少率をより低くすることができ、成形時の熱安定性をより向上できる傾向にある。また、前記ジカルボン酸由来の構成単位中の脂環式ジカルボン酸の割合は、35モル％以下であり、30モル％以下であることが好ましく、25モル％以下であることがより好ましく、20モル％以下であることがさらに好ましく、15モル％以下であることが一層好ましく、12モル％以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、降温結晶化エンタルピー変化 (ΔH) をより高くでき、成形性をより向上させることができる。特に、ジカルボン酸由来の構成単位中の脂環式ジカルボン酸由来の構成単位の割合を8～12モル％とすることにより、高融点、高ガラス転移温度、高 ΔH 、低質量減少率、低アウトガス性をバランスよく達成できる。

[0055] 第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Bにおいて、前記芳香族ジカルボン酸は、上述の式 (FC) で表される芳香族ジカルボン酸であることが好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸から選択されることがより好ましく、イソフタル酸およびフェニレン二酢酸がさらに好ましく、イソフタル酸が一層より好ましい。特に、前記芳香族ジカルボン酸の90モル％以上、より好ましくは95モル％以上、さらに好ましくは98モル％以上、一層好ましくは99モル％以上が、前記芳香族ジカルボン酸であることが好ましい。上限は100モル％である。

[0056] 第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Bに

において、脂環式ジカルボン酸は特に定めるものではなく、公知のものを採用することができる。具体的には、炭素数6～20の脂環式ジカルボン酸が例示される。前記脂環式ジカルボン酸は、式（FA）で表される脂環式ジカルボン酸が好ましく、シクロヘキサンジカルボン酸（好ましくはトランス体のシクロヘキサンジカルボン酸とシス体のシクロヘキサンジカルボン酸の混合物）であることがより好ましい。特に、脂環式ジカルボン酸の90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上、一層好ましくは99モル%以上が、前記脂環式ジカルボン酸であることが好ましい。上限は100モル%である。

式（FA）



（式（FA）中、 n は0、1または2を示す。）

[0057] n は、0または1が好ましく、0がさらに好ましい。

[0058] 脂環構造は、脂環を含む構造であり、脂環のみからなる構造、または、脂環とその置換基のみからなる構造であることが好ましく、脂環のみからなる構造がより好ましい。脂環構造が有していてもよい置換基は、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン原子が例示される。脂環構造は、置換基としてハロゲン原子を有さないことが好ましい。

脂環構造は、単環または縮合環のいずれであってもよく、単環が好ましい。また、環を構成する炭素数も特に定めるものではないが、4～10員環が好ましい。

ジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Bにおいて、上記脂環構造は、シクロヘキサン環が好ましい。

[0059] 第一の実施形態におけるジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Bにおいて、シクロヘキサンジカルボン酸は、シス体であっても、トランス体であってもよいが、トランス体のシクロヘキサンジカルボン酸とシス体のシクロヘキサンジカルボン酸の混合物であることが好ましい。混合物を用いることにより、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られ、かつ、質量

減少率をより低くすることができる。

シクロヘキサンジカルボン酸は、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸および／または1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸がさらに好ましく、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸が一層好ましい。このような化合物を用いることにより、質量減少率をより低くすることができ、成形時の熱安定性をより向上させることができる。

[0060] ジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態Bで用いる脂環式ジカルボン酸としては、具体的には、上記の他、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキサノ-1-カルボン酸)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキサノ-1-カルボン酸)、4, 4'-オキソビス(シクロヘキサノ-1-カルボン酸)および4, 4'-チオビス(シクロヘキサノ-1-カルボン酸)が例示される。

[0061] 第一の実施形態のポリアミド樹脂は、上記ジカルボン酸由来の構成単位の好ましい形態A、好ましい形態Bのいずれにおいても、上記以外の他のジカルボン酸由来の構成単位を含んでいてもよい。他のジカルボン酸を含む場合、その割合は、全ジカルボン酸由来の構成単位の3モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがより好ましい。

第一の実施形態のポリアミド樹脂は、他のジカルボン酸由来の構成単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0062] 第一の実施形態のポリアミド樹脂が含むうるジカルボン酸由来の構成単位を構成するジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸が例示される。前記脂肪族ジカルボン酸としては、公知の脂肪族ジカルボン酸を採用でき、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、およびドデカンジカルボン酸が例示される。

また、第一の実施形態のポリアミド樹脂は、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を実質的に含まない構成とすることができる。実質的に含まないとは、ジカルボン酸由来の構成単位中、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位の割合が、5モル%以下であることをいい、3モル%以下であることが好ましく

、 1 モル%以下であることがさらに好ましい。

[0063] また、第一の実施形態のポリアミド樹脂においては、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の 95 モル%超（好ましくは 96 モル%以上、より好ましくは 98 モル%以上、また、100 モル%以下）が、環状構造を有する構成単位であることが好ましい。このような構成とすることにより、融点が高く、かつ、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られる。また、質量減少率を低くすることができる。さらに、降温結晶化エンタルピー変化（ ΔH ）を高くでき、成形性がより向上する傾向にある。加えて、アウトガスの量を減らすことができる。環状構造を有する構成単位とは、構成単位が芳香環、脂環等の環状構造を含むことを言い、芳香環および脂環のいずれか一方を含むことが好ましい。

[0064] なお、第一の実施形態のポリアミド樹脂においては、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成されるが、ジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位以外の構成単位や、末端基等の他の部位を含みうる。他の構成単位としては、 ϵ -カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタム等のラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸等由来の構成単位が例示できるが、これらに限定されるものではない。さらに、第一の実施形態のポリアミド樹脂には、合成に用いた添加剤等の微量成分が含まれる場合もある。

第一の実施形態のポリアミド樹脂は、好ましくは 70 質量%以上、より好ましくは 80 質量%以上が、さらに好ましくは 90 質量%以上が、一層好ましくは 95 質量%以上が、より一層好ましくは 98 質量%以上がジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位からなる。

[0065] 本実施形態で得られるポリアミド樹脂の第二の実施形態は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の 50 モル%以上が、*p*-ベンゼンジエタンアミンに由来する構成単位であり、前記ジカルボン酸の構成単位の 20 モル%以上 95 モル%

未満が、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位であり、5モル%超80モル%以下が炭素数4～15の α ， ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来の構成単位であるポリアミド樹脂である。

[0066] 第二の実施形態のポリアミド樹脂については、ジアミン由来の構成単位中のp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位の割合が、50モル%以上である。p-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位を50モル%以上含むことにより、成形性が向上する傾向にある。前記ジアミン由来の構成単位中のp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位の割合は、60モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることが一層好ましく、94モル%以上であることがより一層好ましく、96モル%以上、98モル%、99モル%以上であってもよい。ジアミン由来の構成単位中のp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位の割合の上限は100モル%である。

[0067] 第二の実施形態のポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位として、p-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位以外の他のジアミン由来の構成単位を含んでいてもよい。このような他の構成単位としては、m-ベンゼンジエタンアミン、o-ベンゼンジエタンアミン、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよびベンゼンジエタンアミン以外の他の芳香族ジアミンが例示され、m-ベンゼンジエタンアミンが好ましい。

第二の実施形態のポリアミド樹脂は、他のジアミン由来の構成単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

第二の実施形態のポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位として、m-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位を含む場合、p-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位が70～99モル%（好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは93モル%以上）であり、m-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位が1～30モル%（好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは7モル

%以下)であることが好ましい。

[0068] 脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよび他の芳香族ジアミンとしては、第一の実施形態のポリアミド樹脂の項で述べた脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよび他の芳香族ジアミンと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0069] 第二の実施形態のポリアミド樹脂については、ジカルボン酸由来の構成単位中の芳香族ジカルボン酸（好ましくはイソフタル酸）由来の構成単位の割合が20モル%以上95モル%未満である。前記下限値以上とすることにより、融点がより高く、かつ、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られる。また、成形品の弾性率がより向上する傾向にある。一方、前記上限値以下とすることにより、質量減少率を低くでき、成形時の熱安定性が向上する。

第二の実施形態のポリアミド樹脂においては、ジカルボン酸由来の構成単位中の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合が、20モル%以上であり、30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましく、45モル%以上であることがさらに好ましく、用途に応じて、55モル%以上、60モル%、65モル%以上であってもよい。上限値は、95モル%未満であり、94モル%以下であることが好ましく、93モル%以下であることがより好ましく、92モル%以下であることがさらに好ましく、91モル%以下であることが一層好ましく、90モル%以下であることがより一層好ましく、88モル%以下であることがさらに一層好ましい。

第二の実施形態のポリアミド樹脂は、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0070] 第二の実施形態における芳香族ジカルボン酸の詳細は、第一の実施形態における芳香族ジカルボン酸の項で述べた事項と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0071] 第二の実施形態のポリアミド樹脂については、ジカルボン酸由来の構成単位中の炭素数4～15の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位の

割合が5モル%超80モル%以下である。前記下限値以上とすることにより、加熱時の質量減少率を低くすることができ、成形時の熱安定性がより向上し、前記上限値以下とすることにより、成形品の弾性率がより向上する。

[0072] 第二の実施形態のポリアミド樹脂については、ジカルボン酸由来の構成単位中の炭素数4～15の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸（好ましくはセバシン酸）由来の構成単位の割合が、5モル%超であり、6モル%以上であることが好ましく、7モル%以上であることがより好ましく、8モル%以上であることがさらに好ましく、9モル%以上であることが一層好ましく、10モル%以上であることがより一層好ましく、12モル%以上であることがさらに一層好ましい。上限値は、80モル%以下であり、70モル%以下であることが好ましく、60モル%以下であることがより好ましく、55モル%以下であることがさらに好ましく、用途に応じて、45モル%以下、40モル%以下、35モル%以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、成形品の弾性率がより向上する傾向にある。また、前記下限値以上とすることにより、加熱時の質量減少率をより低くすることができ、成形時の熱安定性をより向上できる傾向にある。

第二の実施形態のポリアミド樹脂については、炭素数4～15の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0073] 第二の実施形態における炭素数4～15の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸の好ましい例は、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、およびドデカンジカルボン酸であり、アジピン酸およびセバシン酸であり、セバシン酸がより好ましい。

特に、炭素数4～15の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸の90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上、一層好ましくは99モル%以上が、セバシン酸であることが好ましい。

[0074] 第二の実施形態のポリアミド樹脂については、特に、ジカルボン酸由来の

構成単位の40～90モル%が芳香族ジカルボン酸（好ましくは、イソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸から選択される芳香族ジカルボン酸、より好ましくはイソフタル酸）由来の構成単位であり、10～60モル%が炭素数4～15の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸（好ましくはアジピン酸および／またはセバシン酸、より好ましくはセバシン酸）由来の構成単位であることが好ましい。芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位と炭素数4～15の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸の合計は100モル%以下であり、97～100モル%が好ましい。

[0075] 第二の実施形態のポリアミド樹脂は、上記以外の他のジカルボン酸由来の構成単位を含んでいてもよい。他のジカルボン酸を含む場合、その割合は、全ジカルボン酸由来の構成単位の3モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがより好ましい。

第二の実施形態のポリアミド樹脂は、他のジカルボン酸由来の構成単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0076] 第二の実施形態のポリアミド樹脂が含むうるジカルボン酸由来の構成単位を構成するジカルボン酸としては、脂環式ジカルボン酸が例示される。脂環式ジカルボン酸としては、シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-メチレンビス（2-メチルシクロヘキサノール-1-カルボン酸）、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキサノール-1-カルボン酸）、4, 4'-オキソビス（シクロヘキサノール-1-カルボン酸）および4, 4'-チオビス（シクロヘキサノール-1-カルボン酸）が例示される。

また、第二の実施形態のポリアミド樹脂は、脂環式ジカルボン酸を実質的に含まない構成とすることができる。実質的に含まないとは、ジカルボン酸由来の構成単位中、脂環式ジカルボン酸由来の構成単位の割合が、5モル%以下であることをいい、3モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがさらに好ましい。

[0077] なお、第二の実施形態のポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成されるが、ジカルボン酸由来の構成単位

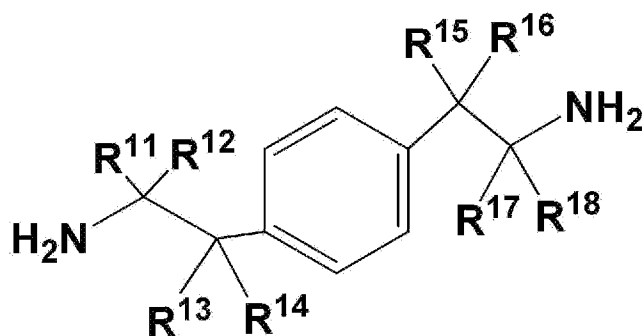
およびジアミン由来の構成単位以外の構成単位や、末端基等の他の部位を含みうる。他の構成単位としては、 ε -カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタム等のラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸等由来の構成単位が例示できるが、これらに限定されるものではない。さらに、第二の実施形態のポリアミド樹脂には、合成に用いた添加剤等の微量成分が含まれる場合もある。

第二の実施形態のポリアミド樹脂は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上が、さらに好ましくは90質量%以上が、一層好ましくは95質量%以上が、より一層好ましくは98質量%以上がジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位からなる。

[0078] 本実施形態で得られるポリアミド樹脂の第三の実施形態は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70～97モル%が、p-ベンゼンジエタンアミンに由来し、3～30モル%が、式(1-1)で表されるジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、芳香族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂である。

式(1-1)

[化9]



(式(1-1)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つおよび $R^{15} \sim R^{18}$ の少なくとも1つは炭素数1～5の脂肪族基である。)

[0079] また、第三の実施形態において、ジアミン由来の構成単位は、その70～97モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、3～30モル%が式(1-1)で表されるジアミンに由来するが、p-ベンゼンジエタンアミンと式(1-1)で表されるジアミンの合計は100モル%を超えることはなく、好ましくは90～100モル%であり、より好ましくは95～100モル%であり、さらに好ましくは99～100モル%である。

第三の実施形態において、ジアミン由来の構成単位におけるp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位の割合は、70モル%以上であり、75モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、84モル%以上であることがさらに好ましく、88モル%以上であることが一層好ましく、91モル%以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、高温での機械物性がより優れる傾向にある。また、本実施形態において、ジアミン由来の構成単位におけるp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位の割合は、97モル%以下であり、96モル%以下であることが好ましく、94モル%以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、融点よりやや高い温度での質量減少率が低くなり、成形時の熱安定性が向上する傾向にある。

本実施形態において、ジアミン由来の構成単位における式(1-1)で表されるジアミン由来の構成単位の割合は、3モル%以上であり、4モル%以上であることが好ましく、6モル%以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、融点よりやや高い温度での質量減少率が低くなり、成形時の熱安定性が向上する傾向にある。第三の実施形態において、ジアミン由来の構成単位における式(1-1)で表されるジアミン由来の構成単位の割合は、30モル%以下であり、25モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、16モル%以下であることがさらに好ましく、12モル%以下であることが一層好ましく、9モル%以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、高温での機械物性がより優れる傾向にある。

第三の実施形態において、ジアミン由来の構成単位における式(1-1)で表されるジアミンは1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0080] 次に、第三の実施形態における、式(1-1)で表されるジアミンについて説明する。本実施形態において、式(1-1)で表されるジアミンは、*p*-ベンゼンジエタンアミンのエチレン鎖の部分に炭素数1~5の脂肪族基が少なくとも1つ置換している。このような脂肪族基を有することにより、分子鎖中のアミド基の間の距離を大きく変えることなく、アミド基同士の水素結合や芳香環のスタッキングを阻害することにより、融点のある程度低くでき、融点よりやや高い温度での質量減少率を低くできると推定される。この結果、成形加工時の熱安定性を向上させるという効果がより効果的に発揮されと推定される。

式(1-1)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~5の脂肪族基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つおよび $R^{15} \sim R^{18}$ の少なくとも1つは炭素数1~5の脂肪族基である。炭素数1~5の脂肪族基は、炭素数1~3の脂肪族基であることが好ましく、炭素数1または2の脂肪族基であることがより好ましい。脂肪族基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が例示され、アルキル基が好ましく、直鎖アルキル基がより好ましい。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基が挙げられ、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

式(1-1)において、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つおよび $R^{15} \sim R^{18}$ の少なくとも2つは炭素数1~5の脂肪族基であることが好ましく、 $R^{11} \sim R^{14}$ の2つおよび $R^{15} \sim R^{18}$ の2つが炭素数1~5の脂肪族基であることがより好ましい。

また、式(1-1)において、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表すことが好ましい。より好ましくは、 R^{11} および/または R^{12} 、ならびに、 R^{17} および/または R^{18} は、水素原子であり、 R^{11} 、 R

¹²、^{R 17}および^{R 18}のうち、水素原子でないものは、メチル基であり、^{R 13}、^{R 14}、^{R 15}および^{R 16}は、水素原子またはメチル基（好ましくはメチル基）である。さらに好ましくは、^{R 11}、^{R 12}、^{R 17}および^{R 18}は、水素原子であり、^{R 13}、^{R 14}、^{R 15}および^{R 16}は、水素原子またはメチル基（好ましくはメチル基）である。このような化合物を用いることで、式（1-1）で表されるジアミンにおけるアミノ基の反応性が高くなり、それによって重合が進行しやすくなり、生産性が高くなる傾向にある。

[0081] さらにまた、第三の実施形態においては、式（1-1）において、^{R 11}～^{R 14}の少なくとも2つ（好ましくは2つ）および^{R 15}～^{R 18}の少なくとも2つ（好ましくは2つ）が炭素数1～5の脂肪族基である化合物（化合物1-1）と、式（1-1）において、^{R 11}～^{R 14}の1つおよび^{R 15}～^{R 18}の1つが炭素数1～5の脂肪族基である化合物（化合物1-2）との混合物であってもよい。混合物の場合、前記化合物1-1と化合物1-2の質量比率は、1：0.1～1であることが好ましい。

[0082] 第三の実施形態においては、ジアミン由来の構成単位は、上記以外の他の構成単位を含んでもよい。このような他の構成単位としては、*m*-ベンゼンジエタンアミン、*o*-ベンゼンジエタンアミン、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよびベンゼンジエタンアミンおよび式（1-1）で表されるジアミン以外の他の芳香族ジアミン由来の構成単位が例示される。

ポリアミド樹脂の第三の実施形態は、他のジアミン由来の構成単位を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

[0083] 脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよび他の芳香族ジアミンとしては、第一の実施形態のポリアミド樹脂の項で述べた脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよび他の芳香族ジアミンと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0084] 第三の本実施形態のポリアミド樹脂においては、ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、芳香族ジカルボン酸（好ましくはイソフタル酸）に由来する。芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を含むことにより、融点が高くなり、かつ、ガラス転移温度が高くなり、ポリアミド樹脂が得られる傾向

にある。

第三の実施形態において、ジカルボン酸由来の構成単位における芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合は、50モル%以上であり、70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることがさらに好ましく、95モル%超であることが一層好ましく、99モル%以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、ポリアミド樹脂の結晶性が向上する傾向にあり、成形品の結晶化度および高温成形したときの強度が向上する傾向にある。本実施形態において、ジカルボン酸由来の構成単位における芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合の上限は、100モル%以下である。

[0085] 第三の実施形態における芳香族ジカルボン酸の詳細は、第一の実施形態における芳香族ジカルボン酸の項で述べた事項と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0086] 本実施形態のポリアミド樹脂は、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位以外のジカルボン酸由来の構成単位を含んでいてもよい。芳香族ジカルボン酸由来の構成単位以外のジカルボン酸由来の構成単位を構成するジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸が例示される。前記脂肪族ジカルボン酸としては、公知の脂肪族ジカルボン酸を採用でき、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、およびドデカンジカルボン酸が例示される。

また、ポリアミド樹脂の第三の実施形態は、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を実質的に含まない構成とすることができる。実質的に含まないとは、ジカルボン酸由来の構成単位中、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位の割合が、5モル%以下であることをいい、3モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがさらに好ましい。

[0087] また、ポリアミド樹脂の第三の実施形態においては、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の95モル%超（好ましくは96モル%以上、より好ましくは98モル%以上、また、100モル%以下）が、環状

構造を有する構成単位であることが好ましい。このような構成とすることにより、融点が高く、かつ、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られる。また、質量減少率を低くすることができる。さらに、融解時のエンタルピー変化 (ΔH) を小さくでき、成形性がより向上する傾向にある。加えて、アウトガスの量を減らすことができる。環状構造を有する構成単位とは、構成単位が芳香環、脂環等の環状構造を含むことを言う。1つの環状構造を有する構成単位には、芳香環および脂環のいずれか一方を含むことが好ましい。

[0088] ポリアミド樹脂の第三の実施形態の具体例としては、以下のものが挙げられる。ポリアミド樹脂の第三の実施形態が以下のものに限定されるものでないことは言うまでもない。

(1) ジアミン由来の構成単位の80～97モル%（好ましくは84～97モル%）がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、3～20モル%（好ましくは3～16モル%）が式(1-1)で表されるジアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の90～100モル%（好ましくは95～100モル%、より好ましくは98～100モル%）がイソフタル酸に由来するポリアミド樹脂

(2) ジアミン由来の構成単位の70～80モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、20～30モル%が式(1-1)で表されるジアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の90～100モル%（好ましくは95～100モル%、より好ましくは98～100モル%）が、テレフタル酸に由来し、0～10モル%が1,4-シクロヘキサンジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂

上記(1)および(2)において、p-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位と式(1-1)で表されるジアミンの由来構成単位の合計は100モル%以下であり、95～100モル%であることが好ましく、98～100モル%であることがより好ましい。

[0089] なお、ポリアミド樹脂の第三の実施形態は、ジカルボン酸由来の構成単位

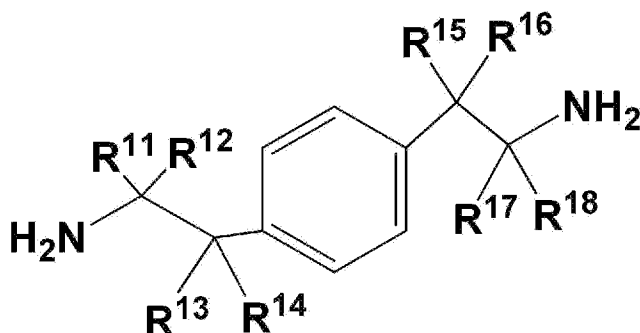
とジアミン由来の構成単位から構成されるが、ジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位以外の構成単位や、末端基等の他の部位を含みうる。他の構成単位としては、 ϵ -カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタム等のラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸等由来の構成単位が例示できるが、これらに限定されるものではない。さらに、本実施形態のポリアミド樹脂には、合成に用いた添加剤等の微量成分が含まれる場合もあろう。

第三の本実施形態のポリアミド樹脂は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上が、さらに好ましくは90質量%以上が、一層好ましくは95質量%以上が、より一層好ましくは98質量%以上がジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位からなる。

[0090] 第四の実施形態のポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1-1)で表されるジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸に由来する。

式(1-1)

[化10]



(式(1-1)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つおよび $R^{15} \sim R^{18}$ の少なくとも1つは炭素数1～5の脂肪族基である。)

[0091] 第四の実施形態における式(1-1)で表されるジアミンは、第三の実施形態における式(1-1)で表されるジアミンと同義であり、好ましい範囲

も同様である。

[0092] 第四の実施形態においては、ジアミン由来の構成単位は、式（１－１）で表されるジアミンに由来する構成単位以外の他の構成単位を含んでいてもよい。このような他の構成単位としては、p-ベンゼンジエタンアミン、m-ベンゼンジエタンアミン、o-ベンゼンジエタンアミン、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよびベンゼンジエタンアミンおよび式（１－１）で表されるジアミン以外の他の芳香族ジアミン由来の構成単位が例示され、高剛性および難燃性の観点から、p-ベンゼンジエタンアミンが好ましい。

[0093] 脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよび他の芳香族ジアミンとしては、第一の実施形態のポリアミド樹脂の項で述べた脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよび他の芳香族ジアミンと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0094] 第四の実施形態においては、ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式（１－１）で表されるジアミンに由来し、70モル%～0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来することが好ましく、ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式（１－１）で表されるジアミンに由来し、70モル%～0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、ジアミン由来の構成単位の90モル%以上（好ましくは95モル%以上、より好ましくは99モル%以上、また、好ましくは100モル%以下）が式（１－１）で表されるジアミンまたはp-ベンゼンジエタンアミンに由来することがより好ましい。このような構成とすることにより、低吸水性と、高いT_gおよび高い剛性をバランスよく、より向上させることができる。

[0095] 第四の実施形態のポリアミド樹脂は、他のジアミン由来の構成単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0096] 第四の実施形態のポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸に由来する。芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を含むことにより、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られる傾向にある。

本実施形態において、ジカルボン酸由来の構成単位における芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合は、30モル%超であり、40モル%以上であることが好ましく、45モル%以上であることがより好ましく、55モル%以上であることがさらに好ましく、60モル%超であることが一層好ましく、80モル%以上であることがより一層好ましく、90モル%以上であることがさらに一層好ましく、95モル%以上であることが特に一層好ましく、99モル%以上であることがより特に一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、高温成形したときの強度が向上する傾向にある。本実施形態において、ジカルボン酸由来の構成単位における芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合の上限は、100モル%以下である。

[0097] 第四の実施形態における芳香族ジカルボン酸の詳細は、第一の実施形態における芳香族ジカルボン酸の項で述べた事項と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0098] 第四の実施形態のポリアミド樹脂において、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位中のイソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸から選択される芳香族ジカルボン酸（好ましくはイソフタル酸）由来の構成単位の割合は、30モル%超であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましく、45モル%以上であることがさらに好ましく、55モル%以上であることが一層好ましく、60モル%超であることがより一層好ましく、80モル%以上であることがさらに一層好ましく、90モル%以上であることが特に一層好ましく、95モル%以上であることがより特に一層好ましく、99モル%以上であることが最も好ましい。上限は、100モル%以下である。

[0099] 第四の実施形態のポリアミド樹脂は、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位以外のジカルボン酸由来の構成単位を含んでいてもよい。芳香族ジカルボン酸由来の構成単位以外のジカルボン酸由来の構成単位を構成するジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸が例示される。脂肪族カルボン酸の炭素数は、2～20が例示され、4～18が好ましく、8～14がより好ましい。

前記脂肪族ジカルボン酸としては、具体的には、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、およびドデカン二酸が例示され、セバシン酸およびドデカン二酸が好ましく、ドデカン二酸がさらに好ましい。

[0100] 第四の実施形態のポリアミド樹脂が、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を含む場合、その割合は、全ジカルボン酸由来の構成単位の60モル%以下であることが好ましく、55モル%以下であることがより好ましく、45モル%以下であることがさらに好ましく、40モル%以下であることが一層好ましく、20モル%以下であることがより一層好ましく、10モル%以下であることがさらに一層好ましい。第四の実施形態のポリアミド樹脂が、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を含む場合、その割合の下限は、5モル%超であることが挙げられる。

また、第四の実施形態のポリアミド樹脂は、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を実質的に含まない構成とすることができる。実質的に含まないとは、ジカルボン酸由来の構成単位中、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位の割合が、5モル%以下であることをいい、3モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがさらに好ましい。

脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位は1種のみ含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。

[0101] 第四の実施形態のポリアミド樹脂の具体例としては、以下のものが挙げられる。第四の実施形態のポリアミド樹脂が以下のものに限定されるものでないことは言うまでもない。

(1) ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式(1-1)で表されるジアミンに由来し、70モル%~0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸（好ましくはイソフタル酸）に由来する、ポリアミド樹脂

(2) ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1-1)で表されるジアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超100モル

%以下が芳香族ジカルボン酸（好ましくはイソフタル酸）に由来し、70モル%～0モル%が脂肪族ジカルボン酸（好ましくはドデカン二酸）に由来する、ポリアミド樹脂

（3）ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式（1-1）で表されるジアミンに由来し、70モル%～0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が芳香族ジカルボン酸（好ましくはイソフタル酸）に由来し、70モル%～0モル%が脂肪族ジカルボン酸（好ましくはドデカン二酸）に由来する、ポリアミド樹脂

（4）ジアミン由来の構成単位の30モル%超100モル%以下が、式（1-1）で表されるジアミンに由来し、70モル%～0モル%がp-ベンゼンジエタンアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の55モル%～100モル%が芳香族ジカルボン酸（好ましくはイソフタル酸）に由来する、ポリアミド樹脂

上記（1）～（4）において、式（1-1）で表されるジアミン由来の構成単位とp-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位の合計は100モル%以下であり、95～100モル%であることが好ましく、98～100モル%であることがより好ましい。また、芳香族ジカルボン酸（好ましくはイソフタル酸）由来の構成単位と脂肪族ジカルボン酸（好ましくはドデカン二酸）由来の構成単位の合計は100モル%以下であり、95～100モル%であることが好ましく、98～100モル%であることがより好ましい。

[0102] なお、第四の実施形態のポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位から構成されるが、ジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位以外の構成単位や、末端基等の他の部位を含みうる。他の構成単位としては、ε-カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタム等のラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸等由来の構成単位が例示できるが、これらに限定されるものではない。さらに、第四の実施形態のポリ

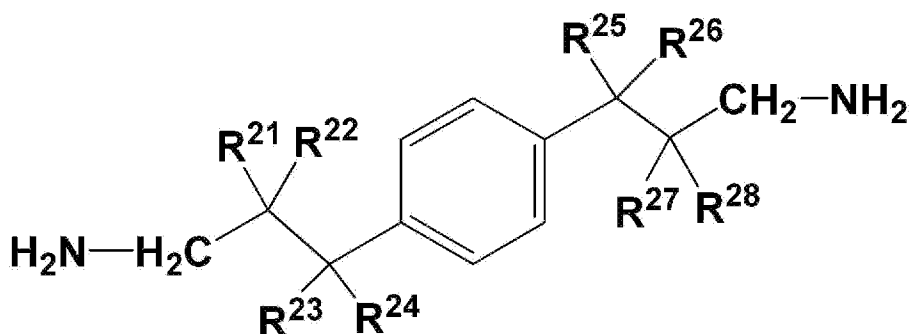
アミド樹脂には、合成に用いた添加剤等の微量成分が含まれる場合もある。

第四の実施形態のポリアミド樹脂は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上が、さらに好ましくは90質量%以上が、一層好ましくは95質量%以上が、より一層好ましくは98質量%以上がジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位からなる。

[0103] 第五の実施形態のポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の50モル%以上が、式(1-2)で表される化合物に由来し、前記ジカルボン酸の構成単位の50モル%超が、芳香族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂である。

式(1-2)

[化11]



(式(1-2)中、 $R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表す。)

[0104] 式(1-2)中、 $R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表し、 $R^{21} \sim R^{28}$ のいずれもが水素原子であるか、 $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも1つおよび $R^{25} \sim R^{28}$ の少なくとも1つが炭素数1～5の脂肪族基である場合が好ましく、 $R^{21} \sim R^{28}$ のいずれもが水素原子である場合がより好ましい。

炭素数1～5の脂肪族基は、炭素数1～3の脂肪族基であることが好ましく、炭素数1または2の脂肪族基であることがより好ましい。脂肪族基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が例示され、アルキル基が好まし

く、直鎖アルキル基がより好ましい。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基が挙げられ、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

式(1-2)で表される化合物は、*p*-ベンゼンジプロパンアミンを含むことが好ましい。

[0105] また、第五の実施形態において、式(1-2)で表される化合物は、その70~100モル%が*p*-ベンゼンジプロパンアミンに由来し、0~30モル%が式(1-2)で表される化合物であって、 $R^{21} \sim R^{28}$ の少なくとも1つが炭素数1~5の脂肪族基（好ましくは、 $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも1つおよび $R^{25} \sim R^{28}$ の少なくとも1つが炭素数1~5の脂肪族基であり、より好ましくは $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも1つおよび $R^{25} \sim R^{28}$ の少なくとも1つがメチル基である）であることが好ましく、その90~100モル%が*p*-ベンゼンジプロパンアミンに由来し、0~10モル%が式(1-2)で表される化合物であって、 $R^{21} \sim R^{28}$ の少なくとも1つが炭素数1~5の脂肪族基であることがより好ましく、その95~100モル%が*p*-ベンゼンジプロパンアミンに由来し、0~5モル%が式(1-2)で表される化合物であって、 $R^{21} \sim R^{28}$ の少なくとも1つが炭素数1~5の脂肪族基であることがさらに好ましく、その99~100モル%が*p*-ベンゼンジプロパンアミンに由来し、0~1モル%が式(1-2)で表される化合物であって、 $R^{21} \sim R^{28}$ の少なくとも1つが炭素数1~5の脂肪族基であることが一層好ましい。

第五の実施形態において、炭素数1~5の脂肪族基で置換された式(1-2)で表される化合物を用いることにより、分子鎖中のアミド基の間の距離を大きく変えることなく、アミド基同士の水素結合や芳香環のスタッキングを阻害することにより、融点のある程度低くでき、融点よりやや高い温度での質量減少率を低くできると推定される。この結果、成形加工時の熱安定性を向上させるという効果がより効果的に発揮されると推定される。

[0106] 第五の実施形態において、ジアミン由来の構成単位における式(1-2)で表される化合物（好ましくは、*p*-ベンゼンジプロパンアミン）由来の構

成単位の割合は、50モル%以上であり、57モル%超であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることがさらに好ましく、80モル%以上であることが一層好ましく、90モル%以上であることがより一層好ましく、95モル%以上であることがさらに一層好ましく、99モル%以上であることが特に一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、高温での機械物性がより優れる傾向にある。また、第五の実施形態において、ジアミン由来の構成単位における式(1-2)で表される化合物(好ましくは、p-ベンゼンジプロパンアミン)由来の構成単位の割合の上限は100モル%以下である。

第五の実施形態において、ジアミン由来の構成単位における式(1-2)で表される化合物は上述の通り1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0107] 第五の実施形態においては、ジアミン由来の構成単位は、上記以外の他の構成単位を含んでいてもよい。このような他の構成単位としては、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよびベンゼンジエタンアミンおよび式(1-2)で表されるジアミン以外の他の芳香族ジアミン由来の構成単位が例示される。

第五の実施形態のポリアミド樹脂は、他のジアミン由来の構成単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0108] 脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよび他の芳香族ジアミンとしては、第一の実施形態のポリアミド樹脂の項で述べた脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよび他の芳香族ジアミンと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0109] 第五の実施形態のポリアミド樹脂は、ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%超が、芳香族ジカルボン酸に由来する。芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を含むことにより、融点がより高く、かつ、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られる傾向にある。

第五の実施形態において、ジカルボン酸由来の構成単位における芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合は、50モル%超であり、70モル%以上

であることが好ましく、８０モル％以上であることがより好ましく、９０モル％以上であることがさらに好ましく、９５モル％超であることが一層好ましく、９９モル％以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、ポリアミド樹脂の結晶性が向上する傾向にあり、成形品の結晶化度および高温成形したときの強度が向上する傾向にある。第五の実施形態において、ジカルボン酸由来の構成単位における芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の割合の上限は、１００モル％以下である。

[0110] 第五の実施形態における芳香族ジカルボン酸の好ましい一例は、*p*-芳香族ジカルボン酸である。*p*-芳香族ジカルボン酸の割合を高くすることにより、得られるポリアミド樹脂の結晶性を高めることができる。*p*-芳香族ジカルボン酸とは、２つのカルボキシル基またはカルボキシル基を含む置換基が、ベンゼン環にパラ位の関係となるように結合していることを言う。例えば、テレフタル酸や*p*-フェニレン二酢酸が例示され、テレフタル酸が好ましい。

[0111] 第五の実施形態における芳香族ジカルボン酸は、*p*-芳香族ジカルボン酸以外の芳香族ジカルボン酸を含んでいてもよい。*p*-芳香族ジカルボン酸以外の芳香族ジカルボン酸は、第一の実施形態における芳香族ジカルボン酸の項で述べた芳香族ジカルボン酸が例示される。

[0112] 第五の実施形態のポリアミド樹脂においては、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の９０モル％以上（好ましくは９５モル％超、より好ましくは９９モル％以上）が、イソフタル酸、テレフタル酸、および、フェニレン二酢酸から選択されることが好ましく、テレフタル酸由来の構成単位であることがより好ましい。

[0113] 第五の実施形態のポリアミド樹脂は、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位以外のジカルボン酸由来の構成単位を含んでいてもよい。芳香族ジカルボン酸由来の構成単位以外のジカルボン酸由来の構成単位を構成するジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸が例示される。前記脂肪族ジカルボン酸としては、公知の脂肪族ジカルボン酸を採用でき、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、およびドデカンジカルボン酸が例示される。

また、第五の実施形態のポリアミド樹脂は、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位を実質的に含まない構成とすることができる。実質的に含まないとは、ジカルボン酸由来の構成単位中、脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位の割合が、5モル%以下であることをいい、3モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがさらに好ましい。

[0114] また、第五の実施形態のポリアミド樹脂においては、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の95モル%超（好ましくは96モル%以上、より好ましくは98モル%以上、また、100モル%以下）が、環状構造を有する構成単位であることが好ましい。このような構成とすることにより、融点がより高く、かつ、ガラス転移温度がより高いポリアミド樹脂が得られる。また、質量減少率を低くすることができる。さらに、降温結晶化エンタルピー変化（ $\Delta H(T_{cc})$ ）が大きくなることにより、成形性がより向上する傾向にある。加えて、アウトガスの量を減らすことができる。環状構造を有する構成単位とは、構成単位が芳香環、脂環等の環状構造を含むことを言う。1つの環状構造を有する構成単位（通常、1つのモノマーから形成される構成単位）には、芳香環および脂環のいずれか一方を含むことが好ましい。

[0115] 第五の実施形態のポリアミド樹脂の具体例としては、以下のものが挙げられる。第五の実施形態のポリアミド樹脂が以下のものに限定されるものでないことは言うまでもない。

（1）ジアミン由来の構成単位の70モル%以上（好ましくは90～100モル%、より好ましくは95～100モル%、さらに好ましくは98～100モル%）がp-ベンゼンジプロパンアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%超（好ましくは90～100モル%、より好ましくは94～100モル%、さらに好ましくは97～100モル%）がテレフタル酸に由来するポリアミド樹脂

(2) ジアミン由来の構成単位の70モル%以上（好ましくは90～100モル%、より好ましくは95～100モル%、さらに好ましくは98～100モル%）がp-ベンゼンジプロパンアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の90～100モル%（好ましくは95～100モル%、より好ましくは98～100モル%）が、フェニレン二酢酸（好ましくはm-フェニレン二酢酸および／またはp-フェニレン二酢酸、より好ましくはp-フェニレン二酢酸）に由来するポリアミド樹脂

(3) ジアミン由来の構成単位の90～100モル%（好ましくは95～100モル%、より好ましくは98～100モル%）がp-ベンゼンジプロパンアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の80～95モル%（好ましくは85～95モル%）がテレフタル酸に由来し、20～5モル%（好ましくは15～5モル%）がシクロヘキサンジカルボン酸（好ましくは1,4-シクロヘキサンジカルボン酸）に由来するポリアミド樹脂

[0116] なお、第五の実施形態のポリアミド樹脂においては、ジカルボン酸由来の構成単位とジアミン由来の構成単位を含むが、ジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位以外の構成単位や、末端基等の他の部位を含みうる。他の構成単位としては、ε-カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタム等のラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸等由来の構成単位が例示できるが、これらに限定されるものではない。さらに、第五の実施形態のポリアミド樹脂には、合成に用いた添加剤等の微量成分が含まれる場合もあろう。

第五の実施形態のポリアミド樹脂は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上が、さらに好ましくは90質量%以上が、一層好ましくは95質量%以上が、より一層好ましくは98質量%以上がジカルボン酸由来の構成単位およびジアミン由来の構成単位からなる。

[0117] <用途>

本実施形態の製造方法で得られたポリアミド樹脂は、本実施形態の製造方

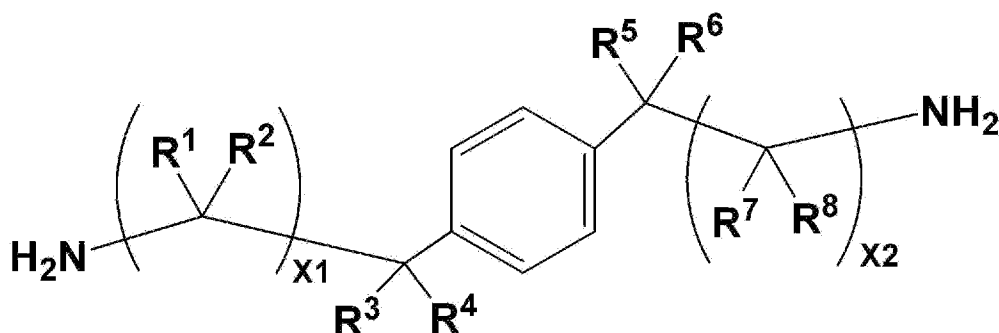
法で得られたポリアミド樹脂を含む樹脂組成物として用いることができる。
また、上述したポリアミド樹脂は、製造方法に関係なく、前記ポリアミド樹脂を含む樹脂組成物として用いることができる。さらには、これらの樹脂組成物を成形してなる成形品として用いることができる。前記樹脂組成物は、上述したポリアミド樹脂を1種または2種以上のみ含んでいてもよいし、他の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、上述したポリアミド樹脂以外の他のポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂、強化材、充填剤、艶消剤、耐熱安定剤および耐候安定剤等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。これらの添加剤は、それぞれ、1種であってもよいし、2種以上であってもよい。これらの詳細は、国際出願番号PCT/JP2021/019513の明細書の段落0043～0103の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0118] 本実施形態の樹脂組成物の一例は、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1)で表されるジアミン由来の構成単位であり、前記ジカルボン酸由来の構成単位の20モル%以上が、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、ポリアミド樹脂と、強化材を含む樹脂組成物である。

式(1)

[化12]



(式(1)中、R¹～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5

の脂肪族基を表す。X 1 および X 2 は、それぞれ独立に、1 または 2 である。
。)

[0119] 本実施形態の樹脂組成物は、強化材を樹脂組成物中、5.0～60.0 質量%の割合で含むことが好ましい。

本実施形態で用いることができる強化材は、その種類等、特に定めるものではなく、繊維、フィラー、フレーク、ビーズ等のいずれであってもよいが、繊維が好ましい。

[0120] 強化材が繊維である場合、短繊維であってもよいし、長繊維であってもよい。

強化材が短繊維やフィラー、ビーズ等の場合、本実施形態の樹脂組成物は、ペレット、前記ペレットを粉末化したもの、および前記ペレットから成形されるフィルム等が例示される。

強化材が長繊維の場合、強化材は、いわゆる、UD 材 (Uni-Directional) 用の長繊維、織物および編み物等のシート状の長繊維などが例示される。これらの長繊維を用いる場合、本実施形態の樹脂組成物の強化材以外の成分を、前記シート状の長繊維である強化材に含浸させて、シート状の樹脂組成物 (例えば、プリプレグ) とすることができる。

[0121] 強化材の原料は、ガラス、炭素 (炭素繊維等)、アルミナ、ボロン、セラミック、金属 (スチール等)、アスベスト、クレー、ゼオライト、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機物、および、植物 (ケナフ (Kenaf)、竹等を含む)、アラミド、ポリオキシメチレン、芳香族ポリアミド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、超高分子量ポリエチレン等の有機物などが挙げられ、ガラスが好ましい。

[0122] 本実施形態の樹脂組成物は、強化材として、ガラス繊維を含むことが好ましい。

ガラス繊維は、A ガラス、C ガラス、E ガラス、R ガラス、D ガラス、M ガラス、S ガラスなどのガラス組成から選択され、特に、E ガラス (無アル

カリガラス）が好ましい。

ガラス繊維は、長さ方向に直角に切断した断面形状が真円状または多角形状の繊維状の材料をいう。ガラス繊維は、単繊維の数平均繊維径が通常1～25 μm 、好ましくは5～17 μm である。数平均繊維径を1 μm 以上とすることにより、樹脂組成物の成形加工性がより向上する傾向にある。数平均繊維径を25 μm 以下とすることにより、得られる成形体の外観が向上し、補強効果も向上する傾向にある。ガラス繊維は、単繊維または単繊維を複数本撚り合わせたものであってもよい。

ガラス繊維の形態は、単繊維や複数本撚り合わせたものを連続的に巻き取ったガラスローピング、長さ1～10 mmに切りそろえたチョップドストランド（すなわち、数平均繊維長1～10 mmのガラス繊維）、長さ10～500 μm 程度に粉砕したミルドファイバー（すなわち、数平均繊維長10～500 μm のガラス繊維）などのいずれであってもよいが、長さ1～10 mmに切りそろえたチョップドストランドが好ましい。ガラス繊維は、形態が異なるものを併用することもできる。

また、ガラス繊維としては、異形断面形状を有するものも好ましい。この異形断面形状とは、繊維の長さ方向に直角な断面の長径／短径比で示される扁平率が、例えば、1.5～10であり、中でも2.5～10、さらには2.5～8、特に2.5～5であることが好ましい。

[0123] ガラス繊維は、本実施形態の樹脂組成物の特性を大きく損なわない限り、樹脂成分との親和性を向上させるために、例えば、シラン系化合物、エポキシ系化合物、ウレタン系化合物などで表面処理したもの、酸化処理したものであってもよい。

[0124] 本実施形態に用いる強化材は、導電性を有する強化材であってもよい。具体的には、金属、金属酸化物、導電性炭素化合物および導電性ポリマーが例示され、導電性炭素化合物が好ましい。

金属としては、銅、ニッケル、銀、ステンレスからなるものが例示され、金属フィラーやステンレス繊維、磁性フィラーが好ましい。金属酸化物とし

ては、アルミナ、酸化亜鉛が例示され、アルミナ繊維、酸化亜鉛ナノチューブが好ましい。導電性炭素化合物としては、カーボンブラック、ケッチェンカーボン、グラフェン、黒鉛、フラーレン、カーボンナノコイル、カーボンナノチューブ、カーボンファイバーが好ましく、カーボンナノチューブがより好ましい。

また、金属や金属酸化物、導電性炭素化合物で被覆された繊維なども好ましい。例えば、カーボンでコートされたチタン酸カリウムウイスキー、金属被覆繊維などが例示される。

その他、強化材としては、特開2021-031633号公報の段落0033～0041の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0125] 本実施形態の樹脂組成物は、強化材（好ましくはガラス繊維）を含む場合、その含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることがさらに好ましく、40質量部以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる成形体の機械的強度がより上昇する傾向にある。また、前記強化材（好ましくはガラス繊維）の含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、100質量部以下であることが好ましく、90質量部以下であることがより好ましく、85質量部以下であることがさらに好ましく、80質量部以下であることが一層好ましく、75質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、成形体外観が向上し、かつ、樹脂組成物の流動性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は強化材（好ましくはガラス繊維）を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0126] <成形品>

本実施形態の製造方法で得られたポリアミド樹脂または本実施形態の樹脂組成物から、成形品が形成される。

成形品を成形する方法としては、特に制限されず、従来公知の成形法を採用でき、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、異形押出法、トランスファー成形法、中空成形法、ガスアシスト中空成形法、ブロー成形法、押出ブロー成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、回転成形法、多層成形法、2色成形法、インサート成形法、サンドイッチ成形法、発泡成形法、加圧成形法、延伸、真空成形等が挙げられる。

本実施形態の組成物から形成される成形品としては、射出成形品、薄肉成形品、中空成形品、フィルム（板状、シートを含む）、円筒状（ホース、チューブ等）、環状、円形状、楕円形状、歯車状、多角形状、異形品、中空品、棒状、箱状、パネル状押出成形品、繊維等が例示される。

[0127] 本実施形態の製造方法で得られたポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物は、さらに、以下の材料として好ましく用いられる。

本実施形態の製造方法で得られたポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を上述の強化材（特に強化材、好ましくは炭素繊維またはガラス繊維）に含浸させたプリプレグ；繊維成分として、本実施形態の製造方法で得られたポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を含む連続熱可塑性樹脂繊維と連続強化材を含む混繊維、組み紐または撚り紐；本実施形態の製造方法で得られたポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を含む連続熱可塑性樹脂繊維と連続強化材を用いた織物または編み物；ならびに、本実施形態の製造方法で得られたポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を含む熱可塑性樹脂繊維と強化材から構成される不織布

[0128] 成形品としては、フィルム、シート、チューブ、パイプ、ギア、カム、各種ハウジング、ローラー、インペラー、ベアリングリテーナー、スプリングホルダー、クラッチパーツ、チェインテンショナー、タンク、ホイール、コネクタ、スイッチ、センサー、ソケット、コンデンサー、ハードディスク部品、ジャック、ヒューズホルダー、リレー、コイルボビン、抵抗器、ICハウジング、LEDリフレクタ、インテークパイプ、ブローバイチューブ、3Dプリンタ用基材、自動車の内外装部品、エンジンルーム内の部品、冷却系

部品、摺動部品、電装部品などの自動車用品、電気部品・電子部品、表面実装型のコネクタ、ソケット、カメラモジュール、電源部品、スイッチ、センサー、コンデンサー座板、ハードディスク部品、リレー、抵抗器、ヒューズホルダー、コイルボビン、ＩＣハウジング等の表面実装部品、フューエルキャップ、燃料タンク、フューエルセンサー・モジュール、フューエルカットオフ・バルブ、キャニスター、燃料配管等の燃料系部品に用いることができる。燃料系部品は、具体的には、自動車、トラクター、耕運機、刈り払い機、芝刈り機、チェーンソー等のガソリン、軽油等の燃料を用いるエンジンを備えた各種機器などに好適に使用することができる。燃料系部品の詳細は、国際公開第２０１２／０９８８４０号の段落００５７～００６１の記載を参照でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

実施例

[0129] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

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

[0130] <原料>

p-BDEA：p-ベンゼンジエタンアミン、下記合成例に従って合成した。

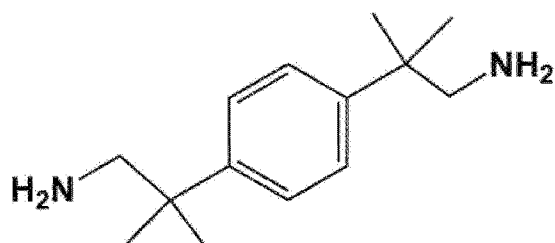
<<p-BDEAの合成例>>

p-キシリレンジシアニド（製造元：東京化成工業）を水素雰囲気下で還元し、得られた生成物を蒸留精製することで、p-ベンゼンジエタンアミンを得た。ガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、純度は99.7%であった。

[0131] p-BDEA-4Me：特表2004-503527号公報の実施例3の記載に従って有機合成を行い、得られたp-BDEA-4Meの塩酸塩を中和

したのちに p-BDEA-4Me を抽出し、得られた抽出物を蒸留精製することで下記化合物を得た。ガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、純度は 99.7% であった。

[化13]



[0132] p-BDPA : p-ベンゼンジプロパンアミン、下記合成例に従って合成した。

<<p-BDPAの合成例>>

p-フェニルジプロピオニトリル 10 g、Raney-Ni 0.3 g、エタノール 40 mL をオートクレーブに仕込み、反応器の圧力が 8 MPa で一定となるように水素ガスを連続的に供給し、110℃で1.5時間反応させた。反応器を室温まで冷却し、反応器内の水素ガスを放出した。内容物を濾過し、蒸留精製することにより p-ベンゼンジプロパンアミンを得た。ガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、純度は 99.3% であった。

[0133] イソフタル酸：東京化成工業製

テレフタル酸：東京化成工業製

1,4-CHDA : t-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、東京化成工業製

セバシン酸：東京化成工業製

[0134] <ポリアミド樹脂の重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn)>

ポリアミド樹脂の重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定による標準ポリメチルメタクリレート (PMMA) 換算値より求めた。カラムとしては、充填剤として、スチレン系ポリマーを充填したものを2本用い、溶媒に

はトリフルオロ酢酸ナトリウム濃度 2 mmol/L のヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) を用い、樹脂濃度 0.02 質量%、カラム温度は 40°C 、流速 0.3 mL/分 、屈折率検出器 (RI) にて測定した。また、検量線は 6 水準の PMMA を HFIP に溶解させて測定した。

また、上記で測定された重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) から M_w/M_n を算出した。

[0135] <実施例 1>

イソフタル酸 4552 g (27.4 モル)、 $1,4$ -シクロヘキサジカルボン酸 524 g (3.0 モル)、 p -ベンゼンジエタンアミン 5000 g (30.4 モル)、次亜リン酸カルシウム 1.48 g (0.0087 モル)、酢酸ナトリウム (0.0116 モル)、水 5240 g (重合反応系に存在する物質の総量に対し 34 質量%となるように添加) を内容積 50 L の反応に入れ、窒素置換し、攪拌しながら加熱を開始し、 1 時間かけて内温を 160°C まで昇温した。このとき、攪拌はダブルヘリカルリボン式の攪拌翼を用いて行い、攪拌翼の軸と反応槽の天板の間はシール液として純水を用いてシールした。前期重縮合工程の反応条件の詳細は表 1 に示した。

その後、内温を 200°C まで昇温し、 3 時間かけて水を 3600 g 留去した (水抜き後の水分量 24 質量%)。水抜き工程の反応条件の詳細は表 1 に示した。

続いて、内温を 210°C まで昇温し、 1 時間保持した。その後、反応槽下部の抜き出し口からフラッシュさせて一次重縮合物を得た。後期重縮合工程の反応条件の詳細は表 1 に示した。

続いて、得られた一次重縮合物を固相重合により高重合度化した。このとき、固相重合はイナートオープンを用い、窒素雰囲気下、 260°C で 2 時間加熱することで実施した。合成により得た一次重縮合物、および固相重合後に得たポリアミド樹脂の分子量を表 1 に示す。

[0136] <実施例 2~8>

実施例 1 において、原料モノマー等について、表 1 に示す通り変更し、他

は同様に行った。

[0137] [表1]

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
原料モノマー	p-BDEA	100	100	100	100	100		95	
	p-BDEA-4Me							5	100
	p-BDPA						100		
	イソフタル酸	90	90	90	90	90		100	100
	テレフタル酸						100		
	1,4-CHDA	10	10	10	10				
反応槽の容量	セバシン酸					10			
	L	50	50	6	50	6	6	6	6
ダブルヘリカルリボン翼									
攪拌翼形状									
前期重縮合工程時のトルク	N・m	5	5	1	5	1	1	1	1
	N・m	10	30	> 15	7	6	6	6	6
トルク倍率	倍	2	6	> 15	1.4	6	6	6	6
	℃	160	160	160	200	160	160	160	160
前期重縮合工程	反応温度								
	反応圧力	0.6	0.6	0.6	1.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	水分量	34	34	34	34	34	34	34	34
	質量%								
水抜き工程	反応時間	1	1	1	1	1	1	1	1
	時間								
	℃	200	200	200		200	200	200	200
	MPa	1.6	1.6	1.6		1.6	1.6	1.6	1.6
後期重縮合工程	水分量	24	20	17		20	20	20	20
	質量%								
	反応時間	3	3	3		3	3	3	3
	時間								
一次重縮合物	反応温度	210	230	250	200	230	230	230	230
	MPa	1.6	2.8	2.8	1.6	2.8	2.8	2.8	2.8
	水分量	24	20	17	34	20	20	20	20
	質量%								
固相重合 条件2：260℃/2時間	反応時間	1	1	1	1	1	1	1	1
	時間								
	Mn	1100	3500	7500	1000	3200	3400	3300	3000
	Mw	4500	10200	17500	1900	9900	10000	9500	10200
ポリアミド樹脂の性状	Mw/Mn	4.09	2.91	2.33	1.90	3.09	2.94	2.88	3.40
	-								
	Mn	5200	8500	14500	2200	8100	8300	8000	7300
	Mw	42000	38300	54400	5800	37500	37900	36500	39200
ポリアミド樹脂の性状	Mw/Mn	8.08	4.51	3.75	2.64	4.63	4.57	4.56	5.37
	-								

[0138] <実施例9>

実施例1で得られたポリアミド樹脂100質量部に対し、核剤（ミクロン

ホワイト5000S、林化成社製）4質量部となるように秤量し、ドライブレンドした後、二軸押出機（芝浦機械社製、TEM26SX）のスクリー根元から2軸スクリー式カセットウェイングフィーダ（クボタ社製、CE-W-1-MP）を用いて投入した。また、ガラス繊維（ポリアミド樹脂100質量部に対し40質量部、日本電気硝子社製、T-756H）については振動式カセットウェイングフィーダ（クボタ社製、CE-V-1B-MP）を用いて押出機のサイドから上述の二軸押出機に投入し、樹脂成分等と熔融混練し、樹脂組成物ペレットを得た。押出機の温度設定は、320℃とした。

実施例2～実施例8で得られたポリアミド樹脂についても同様に行った。

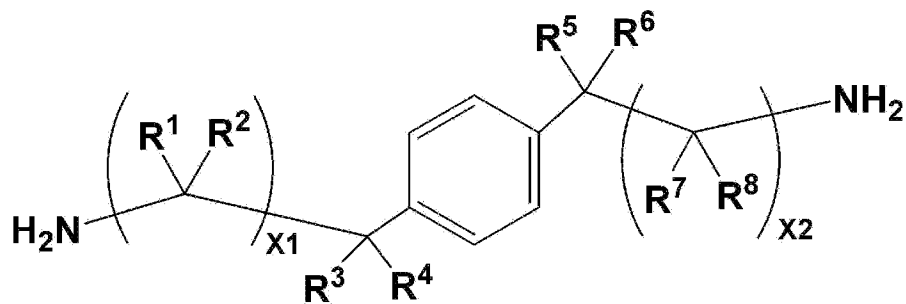
[0139] 上記で得られた樹脂組成物ペレットを、160℃で4時間乾燥した後、射出成形機（住友重機械工業社製、SE-130DU）を用いて、試験片を作成した。

請求の範囲

- [請求項1] ジアミンとジカルボン酸を、水の存在下で重縮合させて一次重縮合物を得ること、および、
前記一次重縮合物を高重合度化することを含み、
前記ジアミンの30モル%超が、式(1)で表されるジアミンであり、
前記ジカルボン酸の20モル%以上が、芳香族ジカルボン酸である、
ポリアミド樹脂の製造方法。

式(1)

[化1]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表す。 x_1 および x_2 は、それぞれ独立に、1または2である。)

- [請求項2] 前記重縮合における攪拌は、攪拌翼を用いて行い、前記攪拌翼の軸と反応槽の天板の間にシール液を配置してシールすることを含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記ジアミンと前記ジカルボン酸を同時に重縮合反応系に添加することを含む、請求項1または2に記載のポリアミド樹脂の製造方法。
- [請求項4] 重縮合反応系に添加される水の量が、重縮合反応系に存在する物質の総量に対し、28～80質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂の製造方法。
- [請求項5] 重縮合反応系から、前記水の一部を抜き、前記重縮合をさらに進行さ

せることを含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記一次重縮合物の高重合度化を固相重合により行う、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の 50 モル % 以上が *p*-ベンゼンジエタンアミン由来の構成単位であり、前記ジカルボン酸由来の構成単位の 65 モル % 以上が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項8] 前記ジカルボン酸由来の構成単位の 65 ～ 97 モル % が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位であり、3 ～ 35 モル % が脂環式ジカルボン酸由来の構成単位である、請求項 7 に記載の製造方法。

[請求項9] 前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の 50 モル % 以上が、*p*-ベンゼンジエタンアミンに由来する構成単位であり、前記ジカルボン酸の構成単位の 20 モル % 以上 95 モル % 未満が、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位であり、5 モル % 超 80 モル % 以下が炭素数 4 ～ 15 の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来の構成単位である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項10] 前記ジカルボン酸の構成単位の 5 モル % 超 80 モル % 以下がアジピン酸およびセバシン酸から選択されるジカルボン酸由来の構成単位である、請求項 9 に記載の製造方法。

[請求項11] 前記ジカルボン酸由来の構成単位の 40 ～ 90 モル % が芳香族ジカルボン酸由来の構成単位であり、10 ～ 60 モル % が炭素数 4 ～ 15 の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸由来の構成単位である、請求項 9 に記載の製造方法。

[請求項12] 前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、

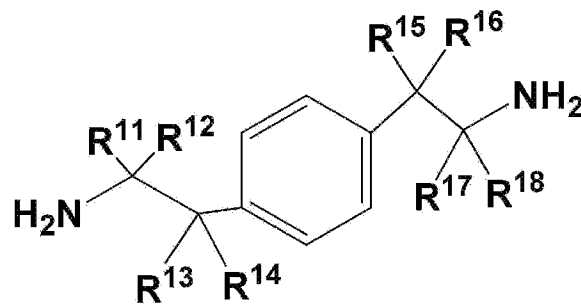
前記ジアミン由来の構成単位の70～97モル%が、p-ベンゼンジエタンアミンに由来し、3～30モル%が、式(1-1)で表されるジアミンに由来し、

前記ジカルボン酸由来の構成単位の50モル%以上が、芳香族ジカルボン酸に由来する、

請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

式(1-1)

[化2]

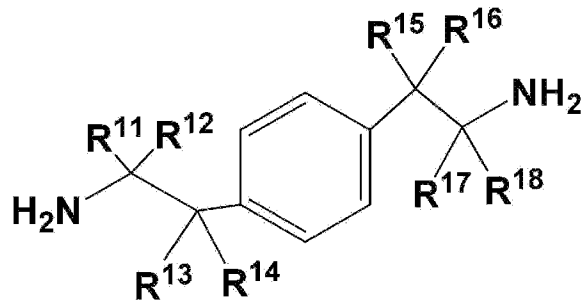


(式(1-1)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つおよび $R^{15} \sim R^{18}$ の少なくとも1つは炭素数1～5の脂肪族基である。)

[請求項13] 前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位と、ジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1-1)で表されるジアミンに由来し、前記ジカルボン酸由来の構成単位の30モル%超が芳香族ジカルボン酸に由来する、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

式(1-1)

[化3]

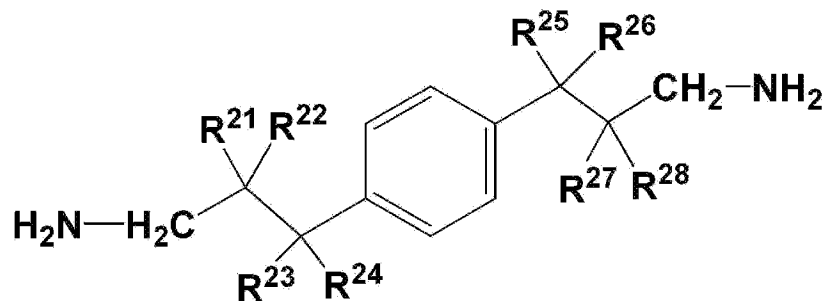


(式(1-1)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表し、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つおよび $R^{15} \sim R^{18}$ の少なくとも1つは炭素数1～5の脂肪族基である。)

[請求項14] 前記ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の50モル%以上が、式(1-2)で表される化合物に由来し、前記ジカルボン酸の構成単位の50モル%超が、芳香族ジカルボン酸に由来する、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

式(1-2)

[化4]



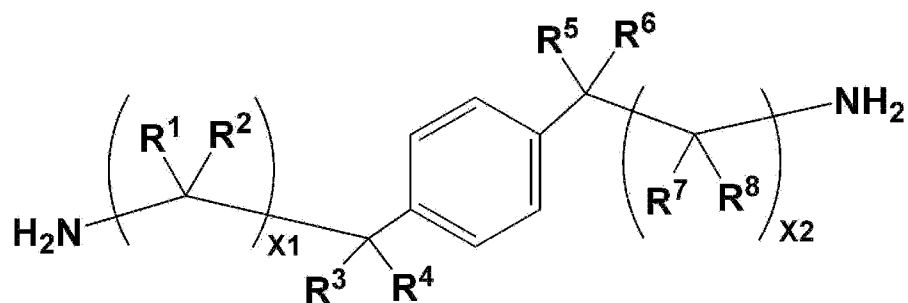
(式(1-2)中、 $R^{21} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5の脂肪族基を表す。)

[請求項15] ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を含み、前記ジアミン由来の構成単位の30モル%超が、式(1)で表されるジアミン由来の構成単位であり、前記ジカルボン酸由来の構成単位の20

モル％以上が、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位である、ポリアミド樹脂と、強化材を含む、樹脂組成物。

式（１）

[化5]



（式（１）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～５の脂肪族基を表す。 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、１または２である。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 69/28</i> (2006.01)i; <i>C08G 69/30</i> (2006.01)i; <i>C08L 77/06</i> (2006.01)i FI: C08G69/28; C08L77/06; C08G69/30 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 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)																										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 4451642 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 29 May 1984 (1984-05-29) claims, example 10</td> <td>1-6, 14, 15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2, 4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106279905 A (SUZHOU TAISI TUOWEI ELECTROMECHANICAL EQUIPMENT CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) claims, example 2</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2, 4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 8-3312 A (TORAY IND INC) 09 January 1996 (1996-01-09) claims, paragraph [0019], examples</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-84396 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 12 May 2014 (2014-05-12) claims, examples</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 44-19268 B1 (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 21 August 1969 (1969-08-21) claims, tables 1, 2</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 4451642 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 29 May 1984 (1984-05-29) claims, example 10	1-6, 14, 15	Y		2, 4	X	CN 106279905 A (SUZHOU TAISI TUOWEI ELECTROMECHANICAL EQUIPMENT CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) claims, example 2	1-15	Y		2, 4	Y	JP 8-3312 A (TORAY IND INC) 09 January 1996 (1996-01-09) claims, paragraph [0019], examples	1-15	Y	JP 2014-84396 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 12 May 2014 (2014-05-12) claims, examples	1-15	Y	JP 44-19268 B1 (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 21 August 1969 (1969-08-21) claims, tables 1, 2	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	US 4451642 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 29 May 1984 (1984-05-29) claims, example 10	1-6, 14, 15																								
Y		2, 4																								
X	CN 106279905 A (SUZHOU TAISI TUOWEI ELECTROMECHANICAL EQUIPMENT CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) claims, example 2	1-15																								
Y		2, 4																								
Y	JP 8-3312 A (TORAY IND INC) 09 January 1996 (1996-01-09) claims, paragraph [0019], examples	1-15																								
Y	JP 2014-84396 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 12 May 2014 (2014-05-12) claims, examples	1-15																								
Y	JP 44-19268 B1 (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 21 August 1969 (1969-08-21) claims, tables 1, 2	1-15																								
☒ 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 09 November 2022		Date of mailing of the international search report 29 November 2022																								
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034922**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/129341 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 06 September 2013 (2013-09-06) paragraph [0021], fig. 1, 2	2
Y	JP 2004-75962 A (TORAY IND INC) 11 March 2004 (2004-03-11) claims, paragraph [0011]	4
Y	JP 2-247224 A (RHONE POULENC CHIMIE) 03 October 1990 (1990-10-03) claims, example 1	4
Y	JP 2016-141698 A (TORAY IND INC) 08 August 2016 (2016-08-08) claims, paragraph [0020], example 1	4
Y	JP 2000-103847 A (KURARAY CO LTD) 11 April 2000 (2000-04-11) claims, paragraph [0020], example 2	4
Y	JP 2004-510856 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 08 April 2004 (2004-04-08) claims, paragraph [0015]	4
P, A	JP 7021725 B1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 17 February 2022 (2022-02-17) entire text	1-15
P, A	JP 7021724 B1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 17 February 2022 (2022-02-17) entire text	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/034922

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	4451642	A	29 May 1984	(Family: none)	
CN	106279905	A	04 January 2017	(Family: none)	
JP	8-3312	A	09 January 1996	(Family: none)	
JP	2014-84396	A	12 May 2014	US 2015/0329672 A1 claims, examples KR 10-2014-0051778 A	
JP	44-19268	B1	21 August 1969	(Family: none)	
WO	2013/129341	A1	06 September 2013	US 2015/0073120 A1 paragraphs [0037], [0038], fig. 1, 2 EP 2821425 A1 CN 104093766 A KR 10-2014-0101441 A TW 201343716 A	
JP	2004-75962	A	11 March 2004	(Family: none)	
JP	2-247224	A	03 October 1990	US 5336754 A claims, example 1 EP 384859 A1 KR 10-1990-0012975 A	
JP	2016-141698	A	08 August 2016	(Family: none)	
JP	2000-103847	A	11 April 2000	US 6156869 A claims, column 7, line 32 to column 8, line 4, example 2 EP 976774 A2 TW 523528 B KR 10-2000-0012076 A CN 1246490 A	
JP	2004-510856	A	08 April 2004	US 2002/0077419 A1 claims, paragraph [0020] EP 1322695 A1	
JP	7021725	B1	17 February 2022	(Family: none)	
JP	7021724	B1	17 February 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 69/28(2006.01)i; C08G 69/30(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i FI: C08G69/28; C08L77/06; C08G69/30										
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）） C08G69										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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） CAplus/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								
X	US 4451642 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 29.05.1984 (1984 - 05 - 29)	1-6, 14, 15								
Y	Claims, Example 10	2, 4								
X	CN 106279905 A (SUZHOU TAISI TUOWEI ELECTROMECHANICAL EQUIPMENT CO., LTD.) 04.01.2017 (2017 - 01 - 04)	1-15								
Y	特許請求の範囲、実施例 2	2, 4								
Y	JP 8-3312 A (東レ株式会社) 09.01.1996 (1996 - 01 - 09)	1-15								
	特許請求の範囲、[0019]、実施例									
Y	JP 2014-84396 A (チェイル インダストリーズ インコーポレイテッド) 12.05.2014 (2014 - 05 - 12)	1-15								
	特許請求の範囲、実施例									
Y	JP 44-19268 B1 (旭化成工業株式会社) 21.08.1969 (1969 - 08 - 21)	1-15								
	特許請求の範囲、第 1 表、第 2 表									
☒ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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 09.11.2022	国際調査報告の発送日 29.11.2022									
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

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
Y	WO 2013/129341 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 06.09.2013 (2013 - 09 - 06) [0021]、図 1、図 2	2
Y	JP 2004-75962 A (東レ株式会社) 11.03.2004 (2004 - 03 - 11) 特許請求の範囲、[0011]	4
Y	JP 2-247224 A (ローヌ - プーラン・シミ) 03.10.1990 (1990 - 10 - 03) 特許請求の範囲、例 1	4
Y	JP 2016-141698 A (東レ株式会社) 08.08.2016 (2016 - 08 - 08) 特許請求の範囲、[0020]、実施例 1	4
Y	JP 2000-103847 A (株式会社クラレ) 11.04.2000 (2000 - 04 - 11) 特許請求の範囲、[0020]、実施例 2	4
Y	JP 2004-510856 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 08.04.2004 (2004 - 04 - 08) 特許請求の範囲、[0015]	4
P, A	JP 7021725 B1 (三菱瓦斯化学株式会社) 17.02.2022 (2022 - 02 - 17) 全文	1-15
P, A	JP 7021724 B1 (三菱瓦斯化学株式会社) 17.02.2022 (2022 - 02 - 17) 全文	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/034922

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
US	4451642	A	29.05.1984	(ファミリーなし)	
CN	106279905	A	04.01.2017	(ファミリーなし)	
JP	8-3312	A	09.01.1996	(ファミリーなし)	
JP	2014-84396	A	12.05.2014	US 2015/0329672 A1	
				Claims, Examples	
				KR 10-2014-0051778 A	
JP	44-19268	B1	21.08.1969	(ファミリーなし)	
WO	2013/129341	A1	06.09.2013	US 2015/0073120 A1	
				[0037][0038], Fig. 1, Fig. 2	
				EP 2821425 A1	
				CN 104093766 A	
				KR 10-2014-0101441 A	
				TW 201343716 A	
JP	2004-75962	A	11.03.2004	(ファミリーなし)	
JP	2-247224	A	03.10.1990	US 5336754 A	
				Claims, Example 1	
				EP 384859 A1	
				KR 10-1990-0012975 A	
JP	2016-141698	A	08.08.2016	(ファミリーなし)	
JP	2000-103847	A	11.04.2000	US 6156869 A	
				Claims, Column 7 line 32- Column 8 line 4, Example 2	
				EP 976774 A2	
				TW 523528 B	
				KR 10-2000-0012076 A	
				CN 1246490 A	
JP	2004-510856	A	08.04.2004	US 2002/0077419 A1	
				Claims, [0020]	
				EP 1322695 A1	
JP	7021725	B1	17.02.2022	(ファミリーなし)	
JP	7021724	B1	17.02.2022	(ファミリーなし)	