(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3618562号
(P3618562)
(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08G 69/40	C08G 69/40
C08G 69/30	C08G 69/30
D01F 6/82	D01F 6/82

請求項の数 3　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平10-330965
(22)出願日　平成10年11月20日(1998.11.20)
(65)公開番号　特開2000-154248(P2000-154248A)
(43)公開日　平成12年6月6日(2000.6.6)
審査請求日　平成15年4月2日(2003.4.2)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　尾下　竜也
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　加賀　直人

(56)参考文献　特開平０１－１９３３２０（ＪＰ，Ａ）
プラスチック材料講座９　ポリアミド樹脂，日本，日刊工業新聞社，１９６３年３月１５日，２版，４９－５２頁

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G69/00-69/50

(54)【発明の名称】ポリアミドブロック共重合体およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ジカルボン酸、ジアミン並びにポリエーテルジアミンおよび／またはポリエーテルジカルボン酸を重合して得られるポリアミドブロック共重合体であって、該ジカルボン酸の５０モル％以上がテレフタル酸および／または２，６－ナフタレンジカルボン酸であり、該ジアミンの５０モル％以上が１，９－ノナンジアミンおよび／または２－メチル－１，８－オクタンジアミンであり、かつ対数粘度が０．７～３．５ｄｌ／ｇであり、融点が２００～３２０℃であるポリアミドブロック共重合体。
【請求項２】
ジカルボン酸、ジアミン並びにポリエーテルジアミンおよび／またはポリエーテルジカルボン酸から塩を形成させた後、プレポリマーを製造し、次いで溶融重合または固相重合させることを特徴とする請求項１に記載のポリアミドブロック共重合体の製造方法。
【請求項３】
請求項１に記載のポリアミドブロック共重合体からなる成形品または繊維。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、新規なポリアミドブロック共重合体、その製造方法並びに該ポリアミドブロック共重合体よりなる成形品および繊維に関する。本発明のポリアミドブロック共重合体は、耐熱性、耐寒性、耐油性、弾性回復性などに優れており、同性質を有する各種成形品や

繊維などに加工することができ、また各種熱可塑性樹脂の耐衝撃性などの改質剤としても有効である。さらに、本発明のポリアミドブロック共重合体は、２５０℃以上での溶融成形が可能であり、高温での加熱溶融が必要なポリエチレンテレフタレートなどと併用して溶融成形や溶融紡糸などを行うことにより複合製品とすることができる。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ポリエーテルアミドおよびポリエステルエーテルアミドは、耐熱性、耐油性、機械的強度などを有することが知られている。しかしながら、例えば特開昭５０－１５９５８６号公報、特開昭６１－２４７７３２号公報などに記載されているポリエーテルアミドおよびポリエステルエーテルアミドは、ハードセグメントとしてナイロン６、ナイロン１２、ナイロン６６などの脂肪族ポリアミドが使用されているため耐熱性が不十分であり、自動車分野などの各種用途で要求される耐熱性を十分満たしておらず、使用用途が制限されるのが実状である。そこで、これらポリマーの耐熱性などを高める目的で、ハードセグメントの含有量を増大させた場合には、低温特性、耐衝撃性などが劣る傾向が強く、耐熱性と低温特性などのバランスの悪いものとなっていた。

また、「ポリマー」３８巻１９号４８９１～４８９６頁（１９９７年）［“Ｐｏｌｙｍｅｒ” Ｖｏｌ．３８ Ｎｏ．１９，ｐｐ．４８９１－４８９６，１９９７］には、１，４－ブタンジアミン単位とテレフタル酸単位からなる半芳香族ポリアミドをハードセグメントとするポリエステルエーテルアミドが報告されているが、該ポリエステルエーテルアミドはハードセグメント連鎖が短く、耐熱性、機械的物性が不十分である。また、仮に耐熱性、機械的物性を満足させる程度にハードセグメント連鎖を長くしたポリエーテルアミドは、融点が高くなり過ぎて、成形可能な温度ではポリマー劣化が激しく、実質的に溶融成形はできない。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の状況を鑑み、溶融成形が可能であり、かつ従来の熱可塑性エラストマー以上の耐熱性、低温特性を有するポリマーを提供することにあり、また当該ポリマーの製造方法および当該ポリマーからなる成形品、繊維を提供することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく本発明者は鋭意研究を重ねてきた。その結果、結晶化度が高く、高融点のポリアミドをハードセグメントとし、かつポリマーの融点が３２０℃以下であることが成形性を確保するうえで重要であること、および上記のポリアミドをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリアミドブロック共重合体が、耐熱性、耐寒性のいずれにも優れ、成形性が良好で、従来の熱可塑性エラストマー以上の耐熱性を示すことが判明した。

【０００５】

また、上記のポリアミドブロック共重合体は、単独で円滑な成形または紡糸が可能であるばかりでなく、ポリエチレンテレフタレートなどのような高温で溶融することが必要な重合体との併用が可能であり、かかる高温成形が必要な重合体と一緒に高温で溶融成形または溶融紡糸を行って、該重合体と複合化された各種の製品を提供できることが判明した。

【０００６】

すなわち、本発明は、ジカルボン酸、ジアミン並びにポリエーテルジアミンおよび／またはポリエーテルジカルボン酸を重合して得られるポリアミドブロック共重合体であって、該ジカルボン酸の５０モル％以上がテレフタル酸および／または２，６－ナフタレンジカルボン酸であり、該ジアミンの５０モル％以上が１，９－ノナンジアミンおよび／または２－メチル－１，８－オクタンジアミンであり、かつ対数粘度が０．７～３．５ｄｌ／ｇであり、融点が２００～３２０℃であるポリアミドブロック共重合体である。

【０００７】

また本発明は、ジカルボン酸、ジアミン並びにポリエーテルジアミンおよび／またはポリ

エーテルジカルボン酸から塩を形成させた後、プレポリマーを製造し、次いで溶融重合または固相重合させることを特徴とする上記のポリアミドブロック共重合体の製造方法である。

【０００８】

さらに、本発明は、上記したポリアミドブロック共重合体からなる成形品または繊維である。

【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明のポリアミドブロック共重合体のハードセグメントであるポリアミドブロックを構成するジアミン単位としては、１，９－ノナンジアミンおよび／または２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位を５０～１００モル％含有している必要があり、７５～１００モル％含有しているのが好ましく、９０～１００モル％含有しているのがさらに好ましい。１，９－ノナンジアミンおよび／または２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位の含有量が５０モル％未満の場合には、得られるポリアミドブロック共重合体の耐熱性などの諸物性が低下し、成形性が低下するため好ましくない。

【００１０】

上記のジアミン単位として、１，９－ノナンジアミン（ＮＭＤＡ）および２－メチル－１，８－オクタンジアミン（ＭＯＤＡ）から誘導される単位を適当な割合で存在させたポリアミドブロック共重合体は、耐熱性、耐寒性および成形性を十分に発現することができる。ＮＭＤＡ単位とＭＯＤＡ単位のモル比は１００：０～３０：７０の割合である場合が好ましく、１００：０～４０：６０の割合である場合がより好ましく、１００：０～６０：４０の割合である場合がさらに好ましい。

【００１１】

上記の１，９－ノナンジアミンおよび／または２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位以外に共存させることができるジアミン単位としては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、１，４－ブタンジアミンなどの脂肪族ジアミン；シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミンなどの脂環式ジアミン；ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンなどから誘導される単位を挙げることができ、これらの１種または２種以上を共存させることができる。

【００１２】

上記のポリアミドブロックを構成するカルボン酸単位としては、テレフタル酸単位および／または２，６－ナフタレンジカルボン酸単位を５０～１００モル％以上含有している必要があり、７０～１００モル％含有しているのが好ましく、９０～１００モル％含有しているのがさらに好ましい。テレフタル酸単位および／または２，６－ナフタレンジカルボン酸単位の含有量が５０モル％未満の場合には、ポリアミドブロック共重合体の耐熱性、耐薬品性などの諸物性が低下するため好ましくない。

【００１３】

テレフタル酸単位および２，６－ナフタレンジカルボン酸単位以外の他のジカルボン酸単位としては、例えばマロン酸、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、ジメチルマロン酸、３，３－ジエチルコハク酸、２，２－ジメチルグルタル酸、２－メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸；１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，４－フェニレンジオキシジ酢酸、１，３－フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、４，４’－オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルスルホン－４，４’－ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；またはこれらの任意の混合物から誘導される単

位を挙げることができる。これらの中でも、芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸から誘導される単位を、得られるポリアミドブロック共重合体の溶融成形が可能な範囲内で含有させることもできる。

【００１４】

上記のポリアミドブロックとしては、ジアミン単位がＮＭＤＡ単位および／またはＭＯＤＡ単位であり、ジカルボン酸単位がテレフタル酸単位である場合が、ポリアミドブロック共重合体の耐熱性、耐寒性などの諸物性および成形性がいずれも良好となり最も好ましい。

【００１５】

本発明のポリアミドブロック共重合体のソフトセグメントを構成するポリエーテルジアミン単位および／またはポリエーテルジカルボン酸単位は、夫々対応するポリエーテルジアミンおよび／またはポリエーテルジカルボン酸から誘導される。ポリエーテルジアミンおよびポリエーテルジカルボン酸としては、ポリエーテルの両末端にアミノ基またはカルボキシル基を有していればよい。ポリエーテルジアミンとしては、例えばα，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリ（エチレングリコール）、α，ω－ビス（２－アミノプロピルエーテル）ポリ（プロピレングリコール）、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリ（オキシテトラメチレン）、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリ（３－メチルテトラヒドロフラン）などが挙げられ、またポリエーテルジカルボン酸としては、例えばα，ω－ビス（カルボキシメチルエーテル）ポリ（エチレングリコール）、α，ω－ビス（カルボキシメチルエーテル）ポリ（プロピレングリコール）、α，ω－ビス（カルボキシメチルエーテル）ポリ（テトラヒドロフラン）、α，ω－ビス（カルボキシメチルエーテル）ポリ（３－メチルテトラヒドロフラン）などが挙げられる。これらの中で、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリ（オキシテトラメチレン）単位および／またはα，ω－ビス（カルボキシメチルエーテル）単位をソフトセグメントとした場合には、ポリアミドブロック共重合体の耐熱特性などの諸物性が特に優れたものとなる。ポリエーテルジアミン単位またはポリエーテルジカルボン酸単位は、１種または２種以上を含ませることができる。

【００１６】

ポリエーテルジアミン単位およびポリエーテルジカルボン酸単位の数平均分子量は、いずれも４００～４０００の範囲であるのが好ましい。その数平均分子量は６００～２０００の範囲であるのがより好ましく、７００～１５００の範囲であるのがさらに好ましい。ポリエーテルジアミン単位またはポリエーテルジカルボン酸単位の数平均分子量が４００未満である場合は、ポリアミドブロック共重合体の耐寒性などの特性が低下し好ましくない。また、数平均分子量が４０００より大きい場合には、ポリアミドブロック共重合体は脆くなる傾向にあり好ましくない。

【００１７】

本発明のポリアミドブロック共重合体は、融点が２００～３２０℃であることが必要である。その融点は２２０～３００℃である場合が好ましく、２４０～２９０℃である場合がより好ましい。融点が３２０℃を越えると、本発明のポリアミドブロック共重合体を成形する際に、熱分解が始まり好ましくない。また、融点が２００℃未満の場合は、ポリアミドブロック共重合体の耐熱性が劣り好ましくない。

【００１８】

また、本発明のポリアミドブロック共重合体を構成するハードセグメントであるポリアミド単位とソフトセグメントを構成するポリエーテル単位の構成比は、重量比でポリアミド単位／ポリエーテル単位が９０／１０～１０／９０であり、好ましくは８０／２０～２０／８０、さらに好ましくは７０／３０～２５／７５である。ポリアミド単位の構成比率が９０重量％より大きくなる場合は、耐寒性、耐衝撃性などが劣り好ましくない。また、ポリアミド単位の構成比率が１０重量％未満である場合は、耐熱性、力学的物性などが不十分となり好ましくない。

【００１９】

本発明のポリアミドブロック共重合体は、フェノール／１，１，２，２－テトラクロロエタン（重量比５０／５０）の混合溶媒中、３０℃で測定した時の対数粘度が０．７～３．５ｄｌ／ｇの範囲である必要があり、好ましくは１．０～３．０ｄｌ／ｇの範囲であり、さらに好ましくは１．２～２．５ｄｌ／ｇの範囲である。対数粘度が０．７ｄｌ／ｇ未満である場合は、ポリアミドブロック共重合体の耐熱性、力学的特性などが劣り好ましくない。また、対数粘度が３．５ｄｌ／ｇより大きい場合は、ポリアミドブロック共重合体の溶融時の流動特性が低下し、成形不良となり好ましくない。

【００２０】

次に、本発明のポリアミドブロック共重合体の製造方法を具体的に説明する。触媒および必要に応じて末端封止剤の存在する系内に、最初にジカルボン酸、ジアミン、ポリエーテルジアミンおよび／またはポリエーテルジカルボン酸を一括して添加し、ナイロン塩を製造した後、まず２８０℃以下の温度において、フェノール／１，１，２，２－テトラクロロエタン（重量比５０／５０）の混合溶媒中、３０℃で測定した時の対数粘度が０．１～０．６ｄｌ／ｇのプレポリマーとし、次いで該プレポリマーを溶融重合または固相重合することによりポリアミドブロック共重合体を製造する。

【００２１】

上記の触媒としては、例えばリン酸、亜リン酸、次亜リン酸またはそれらの塩もしくはエステルが使用される。かかる塩およびエステルとしては、具体的にはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモンなどの金属塩、アンモニウム塩、エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステルなどを挙げることができる。

【００２２】

上記の末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類なども使用できる。

【００２３】

末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、α－ナフタレンカルボン酸、β－ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸；あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの中でも、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が特に好ましい。

【００２４】

末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミン；あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの中でも、反応性、沸点、封止末端の安定性および価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが特に好ましい。

【００２５】
本発明のポリアミドブロック共重合体は、必要に応じて、銅化合物などの安定剤、着色剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐加水分解安定剤、防黴剤、スルホン酸塩化物、内部離型剤、結晶化促進剤などの各種添加剤、ガラス繊維、有機繊維などの各種繊維、タルク、シリカ、その他の無機充填剤、各種カップリング剤などを、ポリアミドブロック共重合体の製造中または製造後に適宜添加することができる。
【００２６】
本発明のポリアミドブロック共重合体は熱可塑性であって溶融成形性に優れるため、溶融成形、溶融紡糸などにより各種の成形品や繊維などに円滑に加工することができる。また、本発明のポリアミドブロック共重合体を、高温で溶融することが必要なポリエチレンテレフタレートやその他の高融点重合体と併用し、高温で溶融混合して本発明のポリアミドブロック共重合体と高融点重合体とからなる組成物を製造することができ、また高温で溶融成形や溶融紡糸を行って本発明のポリエステルブロック共重合体と高融点重合体との複合成形品、複合繊維などを製造することができる。
【００２７】
本発明のポリアミドブロック共重合体は、単独で、または他の重合体と併用して、機械部品、自動車部品、電気・電子部品、シート、フイルム、ベルト、ロール、カールコード、ホース、チューブ、パッキング材、防振材、制振材、クッション材、靴底、スポーツシューズ、スポーツ用品などの各種成形品、また各種プラスチックの改質剤、弾性繊維、接着剤の原料などの広範な用途に有効に使用することができる。そして、本発明のポリアミドブロック共重合体から上記した成形品などを製造するに際しては、熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーなどに対して従来から使用されている各種の溶融成形法、例えば押出成形、射出成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、カレンダー成形、プレス成形などの種々の成形法を採用することができ、また繊維の製造は溶融紡糸によって行うことができる。
【００２８】
【実施例】
以下に、本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はそれらにより何ら限定されない。実施例および比較例において、ポリアミドブロック共重合体の対数粘度、融点、耐熱性、耐寒性、引張強度の測定は次のようにして行った。
【００２９】
［対数粘度］
ポリアミドブロック共重合体を、フェノール／１，１，２，２－テトラクロロエタン（重量比５０／５０）の混合溶媒中、濃度が０．５ｇ／ｄｌになるように溶解し、３０℃で測定した。
【００３０】
［融点］
ポリアミドブロック共重合体の融点は、メトラー社製の示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて、窒素気流下で表１に示す工程１～工程３を順次行って、その際の融解ピーク温度として求めた。
【００３１】
【表１】

工程	始点温度 (℃)	終点温度 (℃)	終点保持時間 (分)	昇温または降温速度 (℃／分)
工程１	２０	３２０	5	２０
工程２	２５０	５０	1	２０
工程３	５０	３２０	0	２０

【００３２】

［引張強度および引張伸度］
ポリアミドブロック共重合体を３００℃の温度で熱プレスして厚さ１００μｍのフイルムを製造した後、このフイルムから８ｃｍ×０．５ｃｍの試験片を採取し、その試験片を用いて、引張速度２００ｍｍ／分、温度２３℃、湿度６５％ＲＨの条件下に引張試験を行って、その引張強度および引張伸度を測定した。

【００３３】
［耐熱性］
ポリアミドブロック共重合体を３００℃の温度で熱プレスして厚さ１００μｍのフイルムを製造した後、このフイルムから３ｃｍ×０．５ｃｍの試験片を採取し、その試験片の動的粘弾性を装置［（株）レオロジ製、ＤＶＥ－Ｖ４ＦＴ　レオスペクトラー］を用いて周波数１１Ｈｚで測定し、ゴム状平坦領域の終点の温度を求め、それによって耐熱性の評価を行った。

【００３４】
［耐寒性］
ポリアミドブロック共重合体を３００℃の温度で熱プレスして厚さ１００μｍのフイルムを製造した後、このフイルムから３ｃｍ×０．５ｃｍの試験片を採取し、その試験片の動的粘弾性を装置［（株）レオロジ製、ＤＶＥ－Ｖ４ＦＴ　レオスペクトラー］を用いて周波数１１Ｈｚで測定し、その動的損失弾性率Ｅ”がピークとなる温度（Ｔα）を求め、それによって耐寒性の評価を行った。

【００３５】
また、実施例および比較例で用いた化合物とその略号との関係を表２および表３に示す。

【００３６】
【表２】

例	ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ（数平均分子量）	ｼﾞｱﾐﾝ（ﾓﾙ比）	ｼﾞｶﾙﾎﾞﾝ酸	ﾓﾙ比 ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ/ｼﾞｱﾐﾝ/ｼﾞｶﾙﾎﾞﾝ酸
実施例１	ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ(a)（1100）	NMDA	TPA	1/2/3
実施例２	ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ(a)（1100）	NMDA/MODA（7/3）	TPA	1/2/3
実施例３	ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ(b)（ 600）	NMDA	TPA	1/3/2
比較例１	ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ(a)（1100）	HMDA	AdA	1/2/3
比較例２	ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ(a)（1100）	HMDA	TPA	1/3/4

【００３７】
【表３】

略　号	化　合　物　名
ポリエーテル（a）	α，ω－ビス（3－アミノプロピル）ポリ（オキシテトラメチレン）
ポリエーテル（b）	α，ω－ビス（カルボキシメチルエーテル）ポリ（エチレングリコール）
NMDA	1，9－ノナンジアミン
MODA	2－メチル－1，8－オクタンジアミン
HMDA	1，6－ヘキサメチレンジアミン
AdA	アジピン酸
TPA	テレフタル酸

【００３８】
実施例１
α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリ（オキシテトラメチレン）１１００ｇ、テレフタル酸４９８ｇ、水２７９ｇおよびジ亜リン酸ナトリウム１．９ｇを室温で、均一になるように攪拌した後、１，９－ノナンジアミン３１６ｇおよび水２００ｇを加え、さらに攪拌することにより、均一な塩を得た。得られた塩をオートクレーブに移し、樹脂温度が２４５℃になるように温度を設定した。この時の内圧は、３２ｋｇ／ｃｍ^{2}であった。樹脂温度が２４５℃に達した後、２時間反応を続け、その後、冷却して、オートクレーブからオリゴマーを取り出し乾燥した。乾燥したオリゴマーを砕き、溶融重合可能な反応器へ移した。その後、樹脂温度が３００℃になるように温度を設定し、反応系を減圧（３ｍｍＨｇ）にした。樹脂温度が３００℃になった後、３時間反応を継続し、ポリマーを取り出した。得られたポリマーから、厚さ１００μｍのフィルムを作成し、上記した方法により対数粘度、融点、耐熱性、耐寒性、引張強度および引張伸度の評価を行った。評価結果を表４に示す。熱プレスでの成形性は良好であり、耐熱性、耐寒性、引張強度および引張伸度はいずれも優れた値であった。
【００３９】
実施例２
α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリ（オキシテトラメチレン）１１００ｇ、テレフタル酸４９８ｇ、水２７９ｇおよびジ亜リン酸ナトリウム１．９ｇを室温で、均一になるように攪拌した後、１，９－ノナンジアミン／２－メチル－１，８－オクタンジアミン（モル比７／３）の混合物３１６ｇおよび水２００ｇを加え、さらに攪拌することにより、均一な塩を得た。得られた塩をオートクレーブに移し、樹脂温度が２４５℃になるように温度を設定した。この時の内圧は、３２ｋｇ／ｃｍ^{2}であった。樹脂温度が２４５℃に達した後、２時間反応を続け、その後、冷却し、オートクレーブからオリゴマーを取り出し乾燥した。乾燥したオリゴマーを砕き、溶融重合可能な反応器へ移した。その後、樹脂温度が２８０℃になるように温度を設定し、反応系を減圧（３ｍｍＨｇ）にした。樹脂温度が２８０℃になった後、４時間反応を継続し、ポリマーを取り出した。得られたポリマーから、厚さ１００μｍのフィルムを作成し、上記した方法により対数粘度、融点、耐熱性、耐寒性、引張強度および引張伸度の評価を行った。評価結果を表４に示す。熱プレスでの成形性は良好であり、耐熱性、耐寒性、引張強度および引張伸度はいずれも優れた値であった。
【００４０】
実施例３
α，ω－ビス（カルボキシメチルエーテル）ポリ（エチレングリコール）６００ｇ、テレフタル酸３３２ｇ、水１５２ｇおよびジ亜リン酸ナトリウム１．４ｇを室温で、均一になるように攪拌した後、１，９－ノナンジアミン４７４ｇおよび水２００ｇを加え、さらに攪拌することにより、均一な塩を得た。得られた塩をオートクレーブに移し、樹脂温度が２４５℃になるように温度を設定した。この時の内圧は、３２ｋｇ／ｃｍ^{2}であった。樹

脂温度が２４５℃に達した後、２時間反応を続け、その後、冷却し、オートクレーブからオリゴマーを取り出し乾燥した。乾燥したオリゴマーを砕き、溶融重合可能な反応器へ移した。その後、樹脂温度が３００℃になるように温度を設定し、反応系を減圧（３ｍｍＨｇ）にした。樹脂温度が３００℃になった後、４時間反応を継続し、ポリマーを取り出した。得られたポリマーから、厚さ１００μｍのフィルムを作成し、上記した方法により対数粘度、融点、耐熱性、耐寒性、引張強度および引張伸度の評価を行った。評価結果を表４に示す。熱プレスでの成形性は良好であり、耐熱性、耐寒性、引張強度および引張伸度はいずれも優れた値であった。

【００４１】

比較例１

α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリ（オキシテトラメチレン）１１００ｇ、アジピン酸４３８ｇ、水２４３ｇおよびジ亜リン酸ナトリウム１．８ｇを室温で、均一になるように攪拌した後、１，６－ヘキサメチレンジアミン２３２ｇおよび水２００ｇを加え、さらに攪拌することにより、均一な塩を得た。得られた塩をオートクレーブに移し、樹脂温度が２４５℃になるように温度を設定した。この時の内圧は、３２ｋｇ／ｃｍ^{2}であった。樹脂温度が２４５℃に達した後、２時間反応を続け、その後、冷却し、オートクレーブからオリゴマーを取り出し乾燥した。乾燥したオリゴマーを砕き、溶融重合可能な反応器へ移した。その後、樹脂温度が３００℃になるように温度を設定し、反応系を減圧（３ｍｍＨｇ）にした。樹脂温度が２７０℃になった後、４時間反応を継続し、ポリマーを取り出した。得られたポリマーから、厚さ１００μｍのフィルムを作成し、上記した方法により対数粘度、融点、耐熱性、耐寒性、引張強度および引張伸度の評価を行った。評価結果を表４に示す。耐熱性、耐寒性とも不十分なものであった。

【００４２】

比較例２

α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリ（オキシテトラメチレン）１１００ｇ、テレフタル酸６６４ｇ、水３２８ｇおよびジ亜リン酸ナトリウム１．９ｇを室温で、均一になるように攪拌した後、１，６－ヘキサメチレンジアミン３４８ｇおよび水２００ｇを加え、さらに攪拌することにより、均一な塩を得た。得られた塩をオートクレーブに移し、樹脂温度が２４５℃になるように温度を設定した。この時の内圧は、３２ｋｇ／ｃｍ^{2}であった。樹脂温度が２４５℃に達した後、２時間反応を続け、その後、冷却し、オートクレーブからオリゴマーを取り出し乾燥した。得られたオリゴマーは、タック感のあるゴム状の部分と硬い樹脂部分があり、不均一なものであった。硬い部分について、融点を測定したところ３７０℃であった。得られたオリゴマーを、溶融重合可能な反応器へ移し、３ｍｍＨｇの減圧にし、徐々に温度を挙げたが、３５０℃を越えると劣化が激しくなり溶融重合できなかった。

【００４３】

【表４】

例	対数粘度 (dl/g)	融点 (℃)	耐熱性 (℃)	耐寒性 (℃)	引張強度 (MPa)	引張伸度 (%)
実施例１	1.7	286	242	-58	47	600
実施例２	1.7	260	222	-63	43	720
実施例３	1.6	283	237	-60	45	590
比較例１	1.6	224	184	-32	38	560
比較例２	－	372※	－	－	－	－

（※）オリゴマー（不均一）の融点

【００４４】

【発明の効果】

本発明のポリアミドブロック共重合体は、結晶化度が高く、高融点のポリアミドブロックを構成単位として有しているため、耐熱性、耐寒性ともに優れ、さらに機械的物性、弾性回復性などに優れる。また、本発明のポリアミドブロック共重合体は、単独で円滑な成形または紡糸が可能であるばかりでなく、ポリエチレンテレフタレートなどのような高温で溶融することが必要な重合体との併用が可能であり、かかる高温成形が必要な重合体と一緒に高温で溶融成形または溶融紡糸を行って、該重合体と複合化された各種の製品を提供できる。