

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5776865号
(P5776865)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月17日(2015.7.17)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 77/06 (2006.01)	CO8L 77/06
CO8K 5/18 (2006.01)	CO8K 5/18
CO8G 59/50 (2006.01)	CO8G 59/50

請求項の数 15 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-512952 (P2015-512952)	(73) 特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成26年10月29日(2014.10.29)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/078734	(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 渉
審査請求日	平成27年3月25日(2015.3.25)	(72) 発明者	朽原 健也 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
(31) 優先権主張番号	特願2013-227257 (P2013-227257)	(72) 発明者	篠原 克巳 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
(32) 優先日	平成25年10月31日(2013.10.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-227258 (P2013-227258)		
(32) 優先日	平成25年10月31日(2013.10.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

早期審査対象出願

最終頁に続く

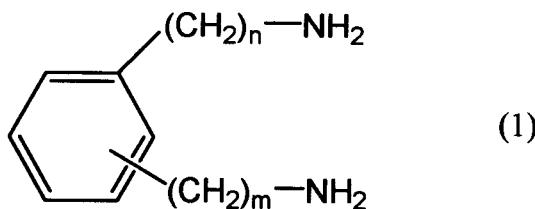
(54) 【発明の名称】キシリレンジアミン組成物及びポリアミド樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キシリレンジアミンと、下記一般式(1)で表される化合物とを含有するキシリレンジアミン組成物において、該一般式(1)で表される化合物の含有量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.001~0.1質量部である、キシリレンジアミン組成物。

【化1】



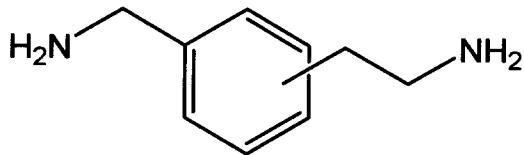
10

(一般式(1)中、n、mはそれぞれ独立に、0~6の整数を示す。但し、n、mがともに1となる場合を除く。)

【請求項2】

前記一般式(1)で表される化合物が下記式(a)で表されるアミノエチルベンジルアミンである、請求項1に記載のキシリレンジアミン組成物。

【化 2】



(a)

【請求項 3】

キシリレンジアミンがメタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン又はこれらの混合物である、請求項 1 又は 2 に記載のキシリレンジアミン組成物。 10

【請求項 4】

キシリレンジアミンがメタキシリレンジアミンである、請求項 1 又は 2 に記載のキシリレンジアミン組成物。

【請求項 5】

キシリレンジアミンの含有量が 99.5 質量 % 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のキシリレンジアミン組成物。

【請求項 6】

ポリアミド樹脂の原料に用いられる、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のキシリレンジアミン組成物。 20

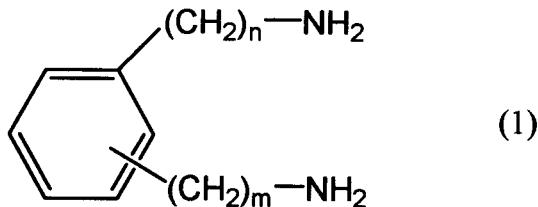
【請求項 7】

エポキシ樹脂硬化剤に用いられる、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のキシリレンジアミン組成物。

【請求項 8】

下記一般式 (1) で表される化合物、キシリレンジアミンを含むジアミン（但し前記一般式 (1) で表される化合物を除く）、及びジカルボン酸を反応系に導入し、重縮合反応を行う工程を有するポリアミド樹脂の製造方法において、該一般式 (1) で表される化合物の導入量がキシリレンジアミン 100 質量部に対して 0.001 ~ 0.1 質量部である、ポリアミド樹脂の製造方法。 30

【化 3】

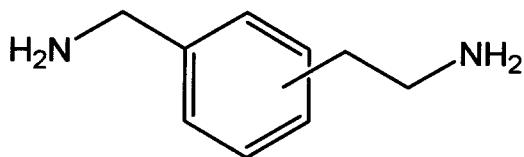


（一般式 (1) 中、n、m はそれぞれ独立に、0 ~ 6 の整数を示す。但し、n、m がともに 1 となる場合を除く。） 40

【請求項 9】

前記一般式 (1) で表される化合物が下記式 (a) で表されるアミノエチルベンジルアミンである、請求項 8 に記載のポリアミド樹脂の製造方法。

【化4】



(a)

【請求項10】

10

前記ジカルボン酸が炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸及びイソフタル酸から選ばれる少なくとも1種である、請求項8又は9に記載のポリアミド樹脂の製造方法。

【請求項11】

前記キシリレンジアミンを含むジアミン中のキシリレンジアミンの含有量が70モル%以上であり、前記ジカルボン酸中の炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸の含有量が50モル%以上である、請求項8～10のいずれかに記載のポリアミド樹脂の製造方法。

【請求項12】

炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸がアジピン酸及びセバシン酸から選ばれる少なくとも1種である、請求項10又は11に記載のポリアミド樹脂の製造方法。

20

【請求項13】

キシリレンジアミンがメタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン又はこれらの混合物である、請求項8～12のいずれかに記載のポリアミド樹脂の製造方法。

【請求項14】

キシリレンジアミンがメタキシリレンジアミンである、請求項8～12のいずれかに記載のポリアミド樹脂の製造方法。

【請求項15】

更に固相重合を行う工程を有する、請求項8～14のいずれかに記載のポリアミド樹脂の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、キシリレンジアミン組成物及びポリアミド樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

キシリレンジアミンは、ポリアミド樹脂の原料、エポキシ樹脂硬化剤、及びイソシアネート化合物等の原料として有用な化合物である。キシリレンジアミンを主たるジアミン成分として用いたポリアミド樹脂は、強度、弾性率などの機械的特性に優れることから、各種成形材料として有用である。また上記ポリアミド樹脂は、酸素や炭酸ガス等のガスバリア性に優れることから包装材料としても有用である。

40

【0003】

ポリアミド樹脂を成形材料等に用いる場合には、ポリアミド樹脂の成形加工性等を向上させるために、ポリアミド樹脂に結晶核剤を添加して結晶化速度を向上させることができている(特許文献1)。また、ポリアミド樹脂の耐薬品性、強度等を向上させるために、ポリアミド樹脂に結晶核剤や結晶性の高い樹脂成分等を添加して結晶化度を向上させる方法も知られている。

しかしながらポリアミド樹脂に結晶核剤等を添加する場合には、成形加工前にポリアミド樹脂に結晶核剤等を混合する工程が別途必要となる。さらに、ポリアミド樹脂中の結晶核剤等の分散状態が不均一になると、ポリアミド樹脂を含む組成物からなる成形品の機械

50

的特性や透明性を低下させるおそれがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平11-158370号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、ポリアミド樹脂の原料、エポキシ樹脂硬化剤、及びイソシアネート化合物等の原料として用いることができ、特にポリアミド樹脂の原料として用いると、ポリアミド樹脂の結晶化速度及び結晶化度が向上し、高透明性を有するポリアミド樹脂を得ることができることを課題とする。

また本発明は、ジアミン成分としてキシリレンジアミンを用いたポリアミド樹脂を製造するに際し、ポリアミド樹脂の物性を低下させることなく結晶化速度及び結晶化度を向上させ、かつ高透明性を有する成形品を容易に生産しうるポリアミド樹脂を製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

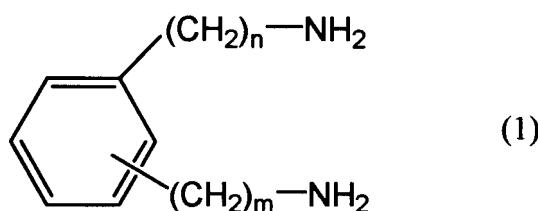
【0006】

本発明者らは、キシリレンジアミンに特定の化合物を所定量含有させること、並びに、特定の条件下でキシリレンジアミンを含むジアミンとジカルボン酸とを反応させることにより上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、[1]キシリレンジアミンと、下記一般式(1)で表される化合物とを含有するキシリレンジアミン組成物において、該一般式(1)で表される化合物の含有量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.001~0.1質量部であるキシリレンジアミン組成物、及び、[2]下記一般式(1)で表される化合物、キシリレンジアミンを含むジアミン(但し前記一般式(1)で表される化合物を除く)、及びジカルボン酸を反応系に導入し、重縮合反応を行う工程を有するポリアミド樹脂の製造方法において、該一般式(1)で表される化合物の導入量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.001~0.1質量部であるポリアミド樹脂の製造方法を提供する。

【0007】

【化1】



【0008】

(一般式(1)中、n、mはそれぞれ独立に、0~6の整数を示す。但し、n、mがともに1となる場合を除く。)

【発明の効果】

【0009】

本発明のキシリレンジアミン組成物は、ポリアミド樹脂の原料として用いると、高い透明性を保持しつつ、結晶化速度が速くかつ結晶化度の高いポリアミド樹脂を得ることができる。また本発明のキシリレンジアミン組成物は、エポキシ樹脂硬化剤等の各種用途、あるいはイソシアネート化合物の原料としても好適である。

さらに本発明によれば、従来のポリアミド樹脂の製造条件に基づいてポリアミド樹脂を製造した場合にも、ポリアミド樹脂の物性を低下させることなく結晶化速度が速く、かつ結晶化度の高いポリアミド樹脂を製造することができる。ポリアミド樹脂の結晶化速度の

10

20

30

40

50

向上に伴い成形加工性が向上し、結晶化度が高くなることに伴いポリアミド樹脂の耐薬品性、強度等が向上する。また該ポリアミド樹脂を用いると高透明性を有する成形品を作製できることから、包装用フィルム、中空容器、各種成形材料、繊維等の材料として好適に用いられる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

【キシリレンジアミン組成物】

本発明のキシリレンジアミン組成物（以下、単に「本発明の組成物」又は「組成物」ともいう。）は、キシリレンジアミンと、前記一般式（1）で表される化合物とを含有し、該一般式（1）で表される化合物の含有量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.001～0.1質量部であることを特徴とする。

【0011】

【キシリレンジアミン】

本発明の組成物に用いられるキシリレンジアミンとしては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン又はこれらの混合物が好ましく、得られるポリアミド樹脂のガスバリア性の観点からは、メタキシリレンジアミンであることがより好ましい。また、射出成形用材料とした際に成形サイクルが速く、成形品の強度及び外観性が向上するという観点からは、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンの混合物がより好ましい。

本発明の組成物はキシリレンジアミンを主成分とするものであり、該組成物中のキシリレンジアミンの含有量は、99.5質量%以上であることが好ましく、99.9質量%以上であることがより好ましい。

なお、組成物中のキシリレンジアミンの含有量は、例えばガスクロマトグラフィー（GC）分析等により測定することができる。

【0012】

本発明の組成物に用いられるキシリレンジアミンとしては、工業的に入手可能なキシリレンジアミンが好適に使用できる。このようなキシリレンジアミンは微量の不純物を含有していることがあるが、本発明において特に不具合はない。

工業的に入手可能なキシリレンジアミンは、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、キシリレンジアミンがメタキシリレンジアミンである場合、その製造方法としては、触媒存在下、連続反応あるいはバッチ反応にて、メタキシレン、アンモニア及び酸素含有ガスを反応させ、生成したイソフタロニトリルを水素化する方法等が挙げられる。

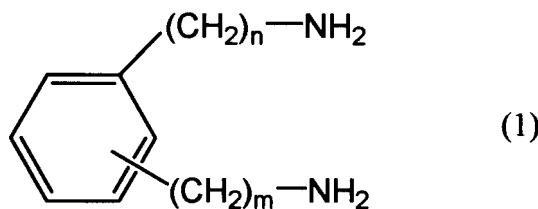
【0013】

【一般式（1）で表される化合物】

本発明の組成物は、下記一般式（1）で表される化合物を所定量含有する。

【0014】

【化2】



【0015】

（一般式（1）中、n、mはそれぞれ独立に、0～6の整数を示す。但し、n、mがともに1となる場合を除く。）

これにより、本発明のキシリレンジアミン組成物をポリアミド樹脂の原料として用いると、得られるポリアミド樹脂は高い透明性を保持しつつ、結晶化速度が速く結晶化度も高いものとなる。ポリアミド樹脂の結晶化速度向上に伴い成形加工性が向上するので、成形時の結晶化工程時間を短縮することができ、成形品の生産性を向上させることができる。

また本発明の組成物を用いると、得られるポリアミド樹脂の結晶化度が高くなり、耐薬品性、強度等が向上する。

本発明によれば、上記効果が得られることから、ポリアミド樹脂の成形加工性や耐薬品性等を向上させるために結晶核剤を添加することによる、機械的物性や透明性の低下等の問題を回避することができる。

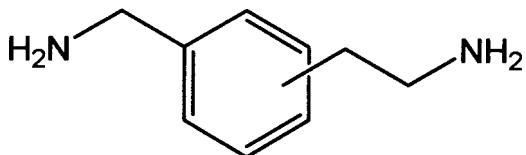
【0016】

上記一般式(1)において、n、mはそれぞれ独立に、0～3の整数であることが好ましく、0～2の整数であることがより好ましい。但し前記と同様に、n、mがともに1となる場合を除く。

一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例としては、下記式(a)～(c)で表される化合物が挙げられる。上記効果を得る観点からは、下記式(a)で表されるアミノエチルベンジルアミン及び下記式(b)で表されるフェニレンジアミンから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、式(a)で表されるアミノエチルベンジルアミンが更に好ましい。

【0017】

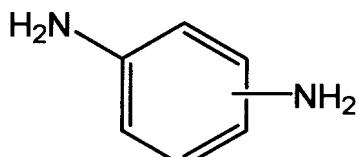
【化3】



(a)

【0018】

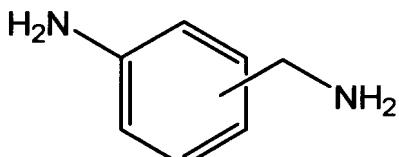
【化4】



(b)

【0019】

【化5】



(c)

【0020】

組成物中の上記化合物の含有量は、キシリレンジアミン100質量部に対して0.001～0.1質量部であり、好ましくは0.001～0.05質量部、より好ましくは0.002～0.05質量部である。組成物中の上記化合物の含有量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.001質量部未満であると、該組成物を原料として用いた場合に、得られるポリアミド樹脂の結晶化速度が低下し、その結果、ポリアミド樹脂の成形加工性が低いものとなる。更に、ポリアミド樹脂の結晶化度も低くなる。一方、組成物中の上

10

20

30

40

50

記化合物の含有量がキシリレンジアミン 100 質量部に対して 0.1 質量部を超えると、該組成物を原料として用いた場合に、得られるポリアミド樹脂の結晶化度が低くなる。

【0021】

本発明において「一般式(1)で表される化合物の含有量」とは、一般式(1)に該当する化合物の合計含有量を意味するが、該化合物を1種類のみ用いることが好ましい。なお本発明においては、該化合物の複数の位置異性体は1種類の化合物とみなすものとする。

【0022】

本発明の組成物をポリアミド樹脂の原料として用いると上記効果が得られる理由については定かではないが、ポリアミド樹脂の結晶化速度向上効果及び結晶化度向上効果については、上記一般式(1)で表される化合物がポリアミド樹脂中で結晶核生成を促進しているか、又は上記化合物そのものが結晶核生成の起点になることにより、結晶核剤のような効果を奏していると考えられる。一般には、結晶性ポリアミド樹脂に異なる構造を導入すると結晶性は低下する傾向にあるが、本発明者らは上記特定の化合物を反応系に導入することにより、予想に反してポリアミド樹脂の結晶化度が向上することを見出したものである。

また、キシリレンジアミンは、保存時に分子中のアミノ基が劣化してアンモニアが微量発生することがあるが、上記化合物が存在することによってアンモニアの発生量が減少することも見出された。このことから、キシリレンジアミン組成物が上記化合物を含有することで、キシリレンジアミンの保存安定性が向上するという効果も期待できる。

アンモニアの発生量が減少する理由は定かではないが、キシリレンジアミンと上記化合物との何らかの相互作用により、ラジカルの発生やその連鎖を防ぐ効果があるものと推定される。

【0023】

本発明のキシリレンジアミン組成物は、市販のキシリレンジアミンと上記一般式(1)で表される化合物とを用いて、キシリレンジアミンに対する上記化合物の量を所定の範囲に調整して得ることができる。また、キシリレンジアミンの製造において、使用する触媒や製造条件を特定の構成とし、上記化合物を所定量生成するような反応を並行して行うことが可能であればそれを利用する等の方法が挙げられる。この場合には、組成物中の上記化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー(GC)分析等により求めることができる。例えば、上記化合物を含有するキシリレンジアミン組成物のGC測定を行い、キシリレンジアミン由来のピーク値と上記化合物由来のピーク値との比から、キシリレンジアミンに対する上記化合物の含有量を求める方法等が挙げられる。

【0024】

本発明のキシリレンジアミン組成物は、ポリアミド樹脂の原料、エポキシ樹脂硬化剤、及びイソシアネート化合物の原料等に好適に用いることができる。

特に、本発明のキシリレンジアミン組成物をポリアミド樹脂の原料に用いた場合には、高い透明性を保持しつつ、結晶化速度が速くかつ結晶化度の高いポリアミド樹脂を製造することができる点で好ましい。本発明のキシリレンジアミン組成物をエポキシ樹脂硬化剤に用いた場合には、キシリレンジアミンの保存安定性が高くなるので長期保管性やハンドリング性に優れ、かつ上記一般式(1)で表される化合物がエポキシ樹脂硬化剤に適切な流動性を与えるので該硬化剤が低粘度になり、得られる塗膜の外観性にも優れる。さらに上記一般式(1)で表される化合物はエポキシ樹脂硬化剤の硬化速度を速める効果があるので、作業効率を改善できる点で好ましい。

【0025】

本発明のキシリレンジアミン組成物をポリアミド樹脂の原料に用いる場合には、例えば、本発明のキシリレンジアミン組成物を含むジアミン成分と、ジカルボン酸成分とを反応系に導入し、公知の方法で重縮合反応を行うことにより、ポリアミド樹脂を製造することができる。

【0026】

10

20

30

40

50

本発明のキシリレンジアミン組成物をエポキシ樹脂硬化剤に用いる場合には、本発明のキシリレンジアミン組成物をそのまま硬化剤として用いてもよく、本発明のキシリレンジアミン組成物と、カルボン酸又はその誘導体等のカルボニル基含有化合物とを公知の方法で反応させた反応物をエポキシ樹脂硬化剤として用いてもよい。上記カルボン酸の誘導体としては、カルボン酸無水物及び酸塩化物が挙げられる。

なお、上記エポキシ樹脂硬化剤の製造には、必要に応じその他の成分を併用してもよい。

【0027】

また、本発明のキシリレンジアミン組成物は、イソシアネート化合物の原料としても好適である。該イソシアネート化合物は、ウレタン樹脂やウレア樹脂の原料として用いられる。

10

【0028】

[ポリアミド樹脂の製造方法]

本発明のポリアミド樹脂の製造方法は、前記一般式(1)で表される化合物、キシリレンジアミンを含むジアミン(但し前記一般式(1)で表される化合物を除く)、及びジカルボン酸を反応系に導入し、重縮合反応を行う工程を有するポリアミド樹脂の製造方法において、該一般式(1)で表される化合物の導入量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.001~0.1質量部であることを特徴とする。一般式(1)で表される化合物及びその好ましい範囲は、前記と同じである。

【0029】

20

上記工程を有することにより、本発明の製造方法により得られるポリアミド樹脂は高い透明性を保持しつつ、結晶化速度が速く結晶化度も高いものとなる。ポリアミド樹脂の結晶化速度向上に伴い成形加工性が向上するので、成形時の結晶化工程時間を短縮することができ、成形品の生産性を向上させることができる。また反応系に上記一般式(1)で表される化合物を導入することで、ポリアミド樹脂の結晶化度が高くなり、耐薬品性、強度等が向上する。

本発明の製造方法によれば、上記効果が得られることから、ポリアミド樹脂の成形加工性や耐薬品性等を向上させるために結晶核剤を添加することによる、機械的物性や透明性の低下等の問題を回避することができる。

【0030】

30

反応系への前記一般式(1)で表される化合物の導入量は、キシリレンジアミンを含むジアミン中のキシリレンジアミン100質量部に対して0.001~0.1質量部であり、好ましくは0.001~0.05質量部、より好ましくは0.002~0.05質量部である。上記化合物の導入量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.001質量部未満であると、結晶化速度が低下し、その結果、ポリアミド樹脂の成形加工性が低いものとなる。また、ポリアミド樹脂の結晶化度も低くなる。また上記化合物の導入量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.1質量部を超えると、ポリアミド樹脂の結晶化度が低くなる。

【0031】

本発明の製造方法において「一般式(1)で表される化合物の導入量」とは、一般式(1)に該当する化合物の合計導入量を意味するが、該化合物を1種類のみ用いることが好ましい。なお本発明においては、該化合物の複数の位置異性体は1種類の化合物とみなすものとする。

40

【0032】

所定量の上記化合物を反応系に導入して重縮合反応を行うことで上記効果が得られる理由については定かではないが、ポリアミド樹脂の結晶化速度向上効果及び結晶化度向上効果については、上記一般式(1)で表される化合物がポリアミド樹脂中に結晶核生成を促進しているか、又は上記化合物そのものが結晶核生成の起点になることにより、結晶核剤のような効果を奏していると考えられる。

一般には、結晶性ポリアミド樹脂に異なる構造を導入すると結晶性は低下する傾向にあ

50

るが、本発明者らは上記特定の化合物を反応系に導入することにより、予想に反してポリアミド樹脂の結晶化度が向上することを見出したものである。

なお、本発明のポリアミド樹脂の製造方法には上述した本発明のキシリレンジアミン組成物を用いることが好ましいが、これに限られない。

【0033】

<キシリレンジアミンを含むジアミン>

本発明の製造方法に用いられるジアミンは、キシリレンジアミンを含むジアミン（以下、単に「ジアミン」ともいう。）である。但し当該ジアミンは、前記一般式（1）で表される化合物を除くものである。キシリレンジアミンとしては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン又はこれらの混合物であることが好ましく、得られるポリアミド樹脂のガスバリア性の観点からは、メタキシリレンジアミンであることがより好ましい。キシリレンジアミン含有ジアミンを用いることにより、得られるポリアミド樹脂は溶融成形性、機械的特性、及びガスバリア性に優れたものとなる。

【0034】

ジアミン中のキシリレンジアミンの含有量は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80～100モル%、更に好ましくは90～100モル%である。ジアミン中のキシリレンジアミンの含有量が上記範囲内であれば、得られるポリアミド樹脂は溶融成形性、機械的特性、及びガスバリア性に優れたものとなる。

【0035】

ジアミンに含有されるキシリレンジアミン以外のジアミン化合物としては、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族ジアミン；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類等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。これらのジアミンは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】

<ジカルボン酸>

本発明の製造方法に用いられるジカルボン酸は、特に制限されないが、成形加工性、ガスバリア性、及び機械的特性の観点から、炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸及びイソフタル酸から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸であることがより好ましく、炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸であることが更に好ましい。

炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸等を例示できるが、これらの中でも結晶性、高弾性の観点からアジピン酸及びセバシン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましく使用される。これらのジカルボン酸は、1種又は2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0037】

ジカルボン酸として使用できるその他のジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸等の炭素数3以下の脂肪族ジカルボン酸；2,6-ナフタレンジカルボン酸等の、テレフタル酸及びイソフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0038】

ジカルボン酸中の炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸の含有量は、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70～100モル%、更に好ましくは85～100モル%である。ジカルボン酸中の炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸の含有量が上記範囲内であれば、得られるポリアミド樹脂は成形加工性、ガスバリア性、及び機械的特性に優れたものとなる。

【0039】

ジアミンとジカルボン酸の重縮合反応は、特に限定されるものではなく、加圧法や常圧滴下法など、いずれの方法も利用可能である。その一例として、溶融重縮合（溶融重合）を行う方法が挙げられる。

10

具体的には、ジアミンとジカルボン酸とからなる塩を、水の存在下、常圧又は加圧状態で加熱し、添加した水及び重縮合により生成する水を除きながら溶融状態で重縮合させる方法が挙げられる。また、ジアミンを溶融状態のジカルボン酸に直接加えて、常圧又は加圧下で重縮合する方法も挙げられる。この場合、反応系を均一な液状態で保つために、ジアミンをジカルボン酸に連続的に加え、その間、反応温度が生成するオリゴアミド及びポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合が進められる。

上記のうち、常圧又は加圧下で溶融させたジカルボン酸中にジアミンを滴下し、縮合水を除きながら溶融状態で重合させる溶融重合法を用いることが、ポリアミド樹脂の分子量分布を小さくできることから好ましい。

【0040】

20

前記一般式（1）で表される化合物を反応系に導入する方法については特に制限はない。例えば、重縮合反応系内に前記化合物を直接導入する方法や、原料ジアミン又はジカルボン酸と前記化合物との混合物を反応系に導入する方法が挙げられる。例えば、原料ジアミンと前記一般式（1）で表される化合物との混合物として、前述した本発明のキシリレンジアミン組成物を用いてもよい。

また、本発明の製造方法で用いるキシリレンジアミンの製造において、使用する触媒や製造条件を特定の構成とし、前記一般式（1）で表される化合物を所定量生成するような反応を並行して行うことが可能であればそれを利用する等の方法が挙げられる。この場合には、キシリレンジアミン中の前記化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー（G C）分析等により求めることができる。例えば、前記化合物を含むキシリレンジアミンのG C測定を行い、キシリレンジアミン由来のピーク値と前記化合物由来のピーク値との比から、前記化合物の含有量を求める方法等が挙げられる。

30

【0041】

ジアミンとジカルボン酸とのモル比（ジアミン／ジカルボン酸）は、好ましくは0.9～1.1の範囲、より好ましくは0.93～1.07の範囲、更に好ましくは0.95～1.05の範囲、更に好ましくは0.97～1.02の範囲である。モル比が上記範囲内であれば、高分子量化が進行しやすくなる。

【0042】

また、アミド化反応促進のため、重縮合反応系内にリン原子含有化合物を添加してもよい。リン原子含有化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸等のホスフィン酸化合物；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸エチル等のジ亜リン酸化合物；ホスホン酸、ホスホン酸ナトリウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸リチウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸マグネシウム、ホスホン酸カルシウム、フェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム等のホスホン酸化合物；亜ホスホン酸、亜ホスホン酸ナトリウム、亜ホスホン酸リチウム、亜ホスホン酸カリウム、亜ホスホン酸マグネシウム、亜ホスホン酸カルシウム、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニ

40

50

ル亜ホスホン酸エチル等の亜ホスホン酸化合物；亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸リチウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸等の亜リン酸化合物等が挙げられる。

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

【0043】

重縮合反応系内に添加されるリン原子含有化合物の添加量は、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度換算で0.1~1,000 ppmであることが好ましく、より好ましくは1~600 ppm、更に好ましくは5~400 ppmである。 10

【0044】

また、重縮合反応速度の制御の観点から、重縮合反応系内に更にアルカリ金属化合物を共存させてもよい。

アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属水酸化物やアルカリ金属酢酸塩が通常使用される。但し、アルカリ金属を含む上記リン原子含有化合物は除く。アルカリ金属化合物の具体例としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム等が挙げられ、水酸化ナトリウム及び酢酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種が好ましい。これらは1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。 20

なお、上記アルカリ金属化合物は、重縮合反応系内に添加してもよく、ポリアミド樹脂の原料であるジカルボン酸由来であってもよい。

【0045】

アルカリ金属化合物の使用量は、ポリアミド樹脂中のアルカリ金属原子濃度換算で0.05~1,000 ppmであることが好ましく、より好ましくは0.5~600 ppm、更に好ましくは2.5~400 ppmである。該使用量は、重縮合系内に添加したアルカリ金属化合物と、ポリアミド樹脂の原料であるジカルボン酸由来のアルカリ金属化合物との合計量である。 30

また、アルカリ金属化合物の使用量は、アルカリ金属化合物のモル数を前述のリン原子含有化合物のモル数で除した値が、通常0.5~1.0の範囲となる量であり、好ましくは0.55~0.95、より好ましくは0.6~0.9の範囲となる量である。上記範囲内であると、アミド化反応が適度な速度で進行する。

【0046】

ポリアミド樹脂中のリン原子濃度、アルカリ金属原子濃度は、ICP発光分光分析、ICP質量分析、X線光電子分光分析等の公知の方法により測定できる。

【0047】

重縮合反応の温度は、好ましくは150~300、より好ましくは160~280、更に好ましくは170~270である。重合温度が上記範囲内であれば、重合反応が速やかに進行する。また、モノマーや重合途中のオリゴマー、ポリマー等の熱分解が起こりにくいため、得られるポリアミド樹脂の性状が良好なものとなる。 40

【0048】

重縮合反応の時間は、ジアミンを滴下し始めてから通常1~5時間である。重縮合反応時間を上記範囲内とすることにより、ポリアミド樹脂の分子量を十分に上げることができ、得られるポリアミド樹脂の着色も抑制することができる。

【0049】

上記のようにして得られたポリアミド樹脂は、重合槽より取り出され、ペレット化された後、必要に応じて乾燥・結晶化処理して使用される。

また、ポリアミド樹脂の重合度を高めるために、本発明の製造方法は、更に固相重合を 50

行う工程を有していてもよい。固相重合は公知の方法により行うことができ、例えば、窒素雰囲気下、100℃以上でかつポリアミド樹脂の融点を下回る温度で1~24時間加熱する方法が挙げられる。

乾燥ないし固相重合で用いられる加熱装置としては、連続式の加熱乾燥装置やタンブルドライヤー、コニカルドライヤー、ロータリードライヤー等と称される回転ドラム式の加熱装置及びナウタミキサーと称される内部に回転翼を備えた円錐型の加熱装置が好適に使用できるが、これらに限定されることなく公知の装置を使用することができる。

【0050】

上記のようにして製造されるポリアミド樹脂の相対粘度は、成形性及び機械的特性の観点から、好ましくは1.0~5.0の範囲、より好ましくは1.5~4.0の範囲である。10 ポリアミド樹脂の相対粘度は、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

【0051】

本発明の製造方法により得られるポリアミド樹脂の数平均分子量(M_n)は、溶融成形性及び機械的特性の観点から、好ましくは10,000~50,000、より好ましくは12,000~40,000の範囲である。なお、ポリアミド樹脂の数平均分子量は、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

【0052】

本発明の製造方法により得られるポリアミド樹脂を用いると、高い透明性を保持した成形品を作製できる。さらに、ポリアミド樹脂に結晶核剤を添加することによる透明性の低下等の問題も回避できるため、当該ポリアミド樹脂を厚さ100μmのフィルムとした時のヘイズ値を、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下、より更に好ましくは1%以下、特に好ましくは0.2%以下とすることができます。ヘイズ値は、例えば曇価測定装置(日本電色工業(株)製、型式:COH-300A)を使用して測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。20

【0053】

また、本発明の製造方法により得られるポリアミド樹脂は、前記一般式(1)で表される化合物の反応系への導入量が、使用するジアミン中のキシリレンジアミン100質量部に対して0.001質量部未満である場合と比較して、結晶化速度が速いものとなる。そのためポリアミド樹脂の成形加工性が向上するので、成形時の結晶化工程時間を短縮することができ、すなわち成形サイクルが速くなり成形品の生産性を向上させることができる。30 また、ポリアミド樹脂の成形加工性を向上させるために結晶核剤を添加することによる成形品の機械的物性の低下等の問題も回避できる。

ポリアミド樹脂の結晶化速度は、半結晶化時間を測定することにより評価できる。ここで、半結晶化時間とは、ある結晶性材料が融解状態から結晶化状態まで移行する場合に、結晶化が1/2進行するまでの時間を表し、半結晶化時間が短いほどその材料は結晶化速度が速いといえる。

本発明の製造方法では、得られるポリアミド樹脂の半結晶化時間を、好ましくは100秒以下、より好ましくは90秒以下、更に好ましくは88秒以下、特に好ましくは85秒以下とすることができます。半結晶化時間は、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。40

【0054】

本発明の製造方法により得られるポリアミド樹脂は、前記一般式(1)で表される化合物の反応系への導入量が、使用するジアミン中のキシリレンジアミン100質量部に対して0.001質量部未満である場合と比較して、結晶化度が高いものとなる。ポリアミド樹脂の結晶化度は、融解熱量を測定することにより評価できる。融解熱量が高くなることは、結晶性ポリアミド樹脂の結晶化が進行し非晶部分が減少したことによりポリアミド樹脂の結晶化度が高くなったことを意味する。

本発明の製造方法では、前記一般式(1)で表される化合物を反応系に導入しない場合と比較して、得られるポリアミド樹脂の融解熱量を、好ましくは1J/g以上、より好ましくは2J/g以上高いものとすることができます。融解熱量は、具体的には実施例に記載50

の方法により測定できる。

【0055】

本発明の製造方法により得られるポリアミド樹脂は、JIS K 7373に準拠して測定したポリアミド樹脂のYI値を、好ましくは-20~5、より好ましくは-20~2の範囲とすることができます。

【0056】

なお、ポリアミド樹脂には、その特性が阻害されない範囲で、艶消剤、熱安定剤、耐候剤、紫外線吸収剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等の添加剤を、必要に応じて配合することができる。

【0057】

本発明の製造方法により得られたポリアミド樹脂は、従来公知の成形方法により各種形態に成形することができる。成形法としては、例えば、射出成形、プロー成形、押出成形、圧縮成形、真空成形、プレス成形、ダイレクトプロー成形、回転成形、サンドイッチ成形及び二色成形等の成形法を例示することができる。

本発明の製造方法により得られたポリアミド樹脂は、結晶化速度が速くなることから、成形時の結晶化工程時間を短縮することができ、すなわち成形サイクルが速くなり生産性を向上させることができる。また、本発明の製造方法で得られたポリアミド樹脂は、結晶化度が高いことから耐薬品性や強度等にも優れ、包装用フィルム、中空容器、各種成形材料、繊維等として好適である。また成形品の透明性も損なうことがないため、特に高い透明性が要求される包装用フィルム、中空容器等に好適である。

【実施例】

【0058】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、本実施例において各種測定は以下の方法により行った。

【0059】

<相対粘度>

実施例及び比較例で得られたポリアミド樹脂0.2gを精秤し、96%硫酸20mlに20~30で攪拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に溶液5mlを取り、25の恒温槽中で10分間放置後、落下時間(t)を測定した。また、96%硫酸そのものの落下時間(t₀)も同様に測定した。t及びt₀から次式により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = t / t_0$$

【0060】

<数平均分子量(Mn)>

実施例及び比較例で得られたポリアミド樹脂の数平均分子量は、まず試料をフェノール/エタノール混合溶媒、及びベンジルアルコール溶媒にそれぞれ溶解させ、カルボキシル末端基濃度とアミノ末端基濃度を塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液の中和滴定により求めた。数平均分子量は、アミノ末端基濃度及びカルボキシル末端基濃度の定量値から次式により求めた。

$$\text{数平均分子量} = 2 \times 1,000,000 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$$

[\text{NH}_2] : アミノ末端基濃度(μeq/g)

[\text{COOH}] : カルボキシル末端基濃度(μeq/g)

【0061】

<ヘイズ値>

実施例及び比較例で得られたポリアミド樹脂ペレットを乾燥させ、乾燥したペレットを単軸押出機にて融点+20の条件で押し出し、厚さ100μmのフィルムを作製した。疊価測定装置(日本電色工業(株)製、型式:COH-300A)を使用して透過法によりヘイズ値を測定した。

【0062】

<半結晶化時間>

10

20

30

40

50

実施例及び比較例で得られたポリアミド樹脂ペレットを用いて、前記と同様に厚さ 100 μm のフィルムを作製し、カバーガラスに挟んだ後、ポリアミド樹脂の融点 + 30 で 3 分間溶融保持した直後に、160 のオイルバスで冷却した。結晶化速度測定装置（（株）コタキ製作所製、型式：MK701）を用いて、脱偏光強度法により半結晶化時間を測定した。

【0063】

<融解熱量>

示差走査熱量測定（DSC）法により、（株）島津製作所製、DSC-60 を用いて求めた。実施例及び比較例で得られたポリアミド樹脂ペレットを装置に導入し、30 から予想される融点以上の温度まで 10 / 分の速度で昇温し、ポリアミド樹脂を溶融させた後急冷し、次いで、10 / 分の速度で融点以上の温度まで昇温し、融点に相当する吸熱ピークにおける面積強度より融解熱量を求めた。

【0064】

下記実施例では東京化成工業（株）製のメタキシリレンジアミン（MXDA）、パラキシリレンジアミン（PXA）及び 1,4-フェニレンジアミンを用いた。また、2-アミノエチルベンジルアミンは下記製造例 1 に記載の方法で製造したもの用いた。

【0065】

製造例 1（2-アミノエチルベンジルアミンの製造）

3-イソクロマノン（シグマアルドリッヂャパン（株）製）をジエチルエーテル中に加えた後、水素化アルミニウムリチウムを加えて室温で 24 時間反応させた。反応後、セライト濾過に続いて濾過液の抽出、エバポレーターによる溶媒の留去、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を順次行った。得られた合成品を、ピリジン中に溶解し、そこに塩化パラトルエンスルホニルを添加して室温で 24 時間反応させた。反応後、飽和食塩水を添加して反応を停止させ、反応混合液の抽出、エバポレーターによる溶媒の留去、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を順次行った。得られた合成品を、ピリジン / メタノール / アンモニア = 1 / 25 / 100 mol 1 % の比率の溶液に添加し、圧力 2 MPaG、温度 60 の条件下で 2 時間反応させた。反応後、析出物をろ過回収して、回収物に水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、トルエンにて抽出し、エバポレーターにて溶媒を留去した。これを強酸性陽イオン交換樹脂 Dowex 50W × 2（ダウケミカル社製）に吸着後、濃度勾配をつけたアンモニア水にて溶出し、溶媒を留去して、2-アミノエチルベンジルアミン（純度 99 %）を得た。

【0066】

実施例 1

（キシリレンジアミン組成物の調製）

メタキシリレンジアミン 100 質量部に対して、1,4-フェニレンジアミンの含有量が 0.048 質量部となるようにキシリレンジアミン組成物を調製した。

【0067】

（ポリアミド樹脂の製造）

攪拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた反応容器に、アジピン酸（ローディア社製）10 kg (68.43 mol) を仕込み、十分に窒素置換した後、更に少量の窒素気流下で系内を攪拌しながら 170 まで加熱溶融した。上記のようにして得られたキシリレンジアミン組成物 9.273 kg (メタキシリレンジアミン 68.08 mol 含有) を溶融したアジピン酸に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、内温を連続的に 2.5 時間かけて 240 まで昇温した。

キシリレンジアミン組成物の滴下終了後、内温を上昇させ、250 に達した時点で反応容器内を減圧にし、更に内温を上昇させて 255 で 20 分間、溶融重縮合反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、得られた重合物をストランドダイから取り出して、これをペレット化することにより、ポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂について、前記評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【0068】

実施例2

メタキシリレンジアミン100質量部に対して、2-アミノエチルベンジルアミンの含有量が0.037質量部となるようにキシリレンジアミン組成物を調製した。

このキシリレンジアミン組成物9.273kg(メタキシリレンジアミン68.08mol)を用いて実施例1と同様にしてポリアミド樹脂を製造し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0069】

(固相重合)

また、実施例2のポリアミド樹脂500gを2Lのナス型フラスコに入れ、十分に窒素置換した後、減圧しながら、オイルバス中において190°Cで4時間加熱し、固相重合を行った。固相重合後のポリアミド樹脂は、相対粘度；2.6、数平均分子量；22000であった。

【0070】

比較例1

実施例1において、1,4-フェニレンジアミンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にしてポリアミド樹脂を製造し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0071】

比較例2

実施例1において、メタキシリレンジアミン100質量部に対する1,4-フェニレンジアミンの量を表1に記載のとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にしてキシリレンジアミン組成物を調製した。

このキシリレンジアミン組成物を用いて実施例1と同様にしてポリアミド樹脂を製造し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0072】

比較例3

実施例2において、メタキシリレンジアミン100質量部に対する2-アミノエチルベンジルアミンの量を表1に記載のとおりに変更したこと以外は、実施例2と同様にしてキシリレンジアミン組成物を調製した。

このキシリレンジアミン組成物を用いて実施例2と同様にしてポリアミド樹脂を製造し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

表1

	単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
キシリレンジアミン組成物	キシリレンジアミンの種類	-	MXDA	MXDA	MXDA	MXDA
	一般式(1)で表される化合物の種類	-	1,4-フェニレンジアミン	2-アミノエチルベンジルアミン	-	1,4-フェニレンジアミン
	一般式(1)で表される化合物の含有量*1	-	0.048	0.037	0	1
ポリアミド樹脂	ジカルボン酸の種類	-	アジピン酸	アジピン酸	アジピン酸	アジピン酸
	相対粘度	-	2.1	2.1	2.1	2.1
	数平均分子量	-	16000	16000	16000	16000
	ヘイズ値	%	0.1	0.1	0.1	0.1
	半結晶化時間	秒	82	85	91	125
	融解熱量	J/g	72	73	68	45

*1:キシリレンジアミン100質量部に対する量

【0074】

実施例3、比較例4

実施例2において、キシリレンジアミン組成物中の2-アミノエチルベンジルアミンの含有量を各々表2に記載のとおりに変更したこと以外は、実施例2と同様にしてキシリレンジアミン組成物を調製した。また、ポリアミド樹脂の製造において、アジピン酸の仕込みと同時に酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム・一水和物(モル比=1/1.5)を

10

20

30

40

50

0.438g 添加して溶融重縮合反応を行ったこと以外は、実施例2と同様にしてポリアミド樹脂を製造し、前記評価を行った。結果を表2に示す。

【0075】

【表2】

表2

	単位	実施例3	比較例4
キシリレンジアミン組成物	キシリレンジアミンの種類	~	MXDA
	一般式(1)で表される化合物の種類	~	2-アミノエチルベンジルアミン
	一般式(1)で表される化合物の含有量*1	質量部	0.02
ポリアミド樹脂	ジカルボン酸の種類	~	アジピン酸
	相対粘度	~	2.1
	数平均分子量	~	16000
	ヘイズ値	%	0.1
	半結晶化時間	秒	63
	融解熱量	J/g	72

*1:キシリレンジアミン100質量部に対する量

【0076】

表1~2の結果より、本発明のキシリレンジアミン組成物を用いて、かつ本発明の製造方法により得られたポリアミド樹脂は、比較例のポリアミド樹脂よりも結晶化速度が速く、また融解熱量が高いことから結晶化度も高いものである。

【産業上の利用可能性】

【0077】

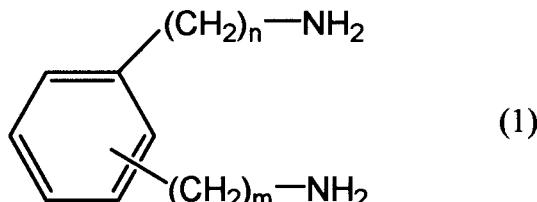
本発明のキシリレンジアミン組成物は、ポリアミド樹脂の原料として用いると、高い透明性を保持しつつ、結晶化速度が速くかつ結晶化度の高いポリアミド樹脂を得ることができる。また、本発明のキシリレンジアミン組成物は、エポキシ樹脂硬化剤等の各種用途、あるいはイソシアネート化合物の原料としても好適である。

また本発明によれば、従来のポリアミド樹脂の製造条件に基づいてポリアミド樹脂を製造した場合にも、ポリアミド樹脂の物性を低下させることなく結晶化速度が速く、かつ結晶化度の高いポリアミド樹脂を製造することができる。ポリアミド樹脂の結晶化速度の向上に伴い成形加工性が向上し、結晶化度が高くなることに伴いポリアミド樹脂の耐薬品性、強度等が向上する。また該ポリアミド樹脂を用いると高透明性を有する成形品を作製できることから、包装用フィルム、中空容器、各種成形材料、繊維等の材料として好適に用いられる。

【要約】

[1] キシリレンジアミンと、下記一般式(1)で表される化合物とを含有するキシリレンジアミン組成物において、該一般式(1)で表される化合物の含有量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.001~0.1質量部であるキシリレンジアミン組成物、及び[2]下記一般式(1)で表される化合物、キシリレンジアミンを含むジアミン(但し前記一般式(1)で表される化合物を除く)、及びジカルボン酸を反応系に導入し、重縮合反応を行う工程を有するポリアミド樹脂の製造方法において、該一般式(1)で表される化合物の導入量がキシリレンジアミン100質量部に対して0.001~0.1質量部であるポリアミド樹脂の製造方法である。

【化1】



(一般式(1)中、n、mはそれぞれ独立に、0~6の整数を示す。但し、n、mがとも

10

20

30

40

50

に 1 となる場合を除く。)

フロントページの続き

(72)発明者 中村 宜史

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

(72)発明者 山田 元

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

(72)発明者 三田寺 淳

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

(72)発明者 山本 崇史

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

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特開2011-236285 (JP, A)

特開2008-050403 (JP, A)

国際公開第2011/030911 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14

C08K 3/00 - 13/08

C08G 59/00 - 59/72

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)