

(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
2018年10月11日(11.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/186014 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 69/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/003243

(22) 国際出願日: 2018年1月31日(31.01.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-075489 2017年4月5日(05.04.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).

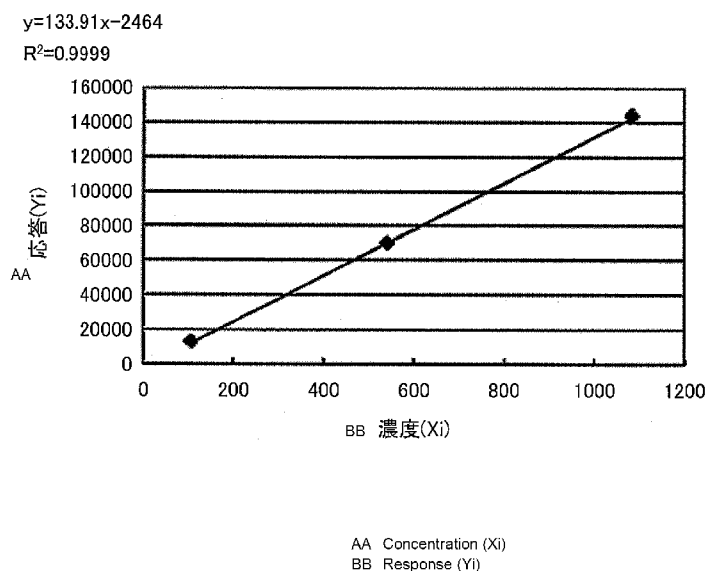
(72) 発明者: 肖 瑛閣(XIAO, Yingge); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 山根 和行(YAMANE, Kazuyuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 村野 大輔(MURANO, Daisuke); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木 義紀(SUZUKI, Yoshinori); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK); 〒5300041 大阪府

(54) Title: POLYAMIDE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド組成物

図 1



(57) **Abstract:** Provided is a polyamide composition which comprises a high molecular weight polyamide and has a reduced amount of residual monomers. The polyamide composition comprises a polyamide comprising: one or more repeating structural units composed of repeated structural units having at least one alkylene group and at least one amide bond; and an initiator-derived structural unit. Each alkylene group in the repeating structural unit has 1 to 3 carbon atoms, the weight average molecular weight of the total repeating structural units is 200000 or more, and the content of starting

大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大
和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

monomers which are the starting materials of the mixed structural units is less than 1000 mass ppm.

(57) 要約: 高分子量ポリアミドを含むポリアミド組成物であって、残存モノマーの含有量が少ないポリ
アミド組成物を提供する。ポリアミド組成物は、少なくとも1つのアルキレン基と、少なくとも1つの
アミド結合とを有する構造単位の繰り返しからなる1以上の繰り返し構造部位と、開始剤由来の構造部
位とを含んでなるポリアミドを含み、繰り返し構造部位における上記アルキレン基のそれぞれは炭素
数1以上、3以下であり、かつ繰り返し構造部位全体の重量平均分子量が20万以上であり、混在して
いる上記構造単位の原料である原料モノマーの含有量が1000質量ppm未満である。

明 細 書

発明の名称： ポリアミド組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリアミドは、化粧品分野および工業製品分野に限らず、幅広い分野に應用されており、種々のポリアミドが開発されている。ポリアミド4を含むいくつかのポリアミドは、生分解性のプラスチックとして知られている。中でもポリアミド4は、その吸湿性の高さから、多用途への利用が期待されている。

[0003] しかしながら、ポリアミド4は、熱安定性等の物性に問題がある。これらの物性を向上させるためには、ポリアミドの高分子量化が必要であり、種々のポリアミドおよびその製造方法が開発されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、高分子量化したポリアミドおよびその製造方法として、塩基性重合触媒およびカルボン酸系化合物を用いて2-ピロリドン重合させることにより得られる、カルボン酸化合物に由来する構造を含む、2-ピロリドン重合体、およびその製造方法が開示されている。

[0005] また、特許文献2には、重合開始剤としてのポリカルボン酸誘導体と2-ピロリドン重合触媒の存在下に重合することによって、分岐構造を有するポリアミド4誘導体の製造方法が開示されている。

[0006] また、特許文献3には、機械的性質および熱的性質を改良したポリアミドとして、2-ピロリドンの重合の際に、塩基性重合触媒および2分岐以上の分岐構造を有する開始剤を使用してε-カプロラクタムとの共重合を行うことにより、開始剤に由来する構造を含むポリアミド4共重合体を得る方法が開示されている。

[0007] また、特許文献4には、炭酸塩存在下で2-ピロリドンを開環重合させることにより、重量平均分子量が30万以上であり、残モノマー量が5,00

0質量ppm以下であるポリアミド4組成物の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2002-265596号公報」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2003-238679号公報」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2009-155608号公報」

特許文献4：日本国公開特許公報「特開2016-132768号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1に記載の技術では、例えば医療用の生体分解性の縫合糸などに用いる場合では、ポリアミド4の高分子量化が不十分である場合がある。また、特許文献2に記載の技術では、分岐構造を構成する1つ1つのポリアミド4部分の分子量については依然として高分子量化できていない。また、特許文献3に記載の技術では、糸として用いる場合にはその加工性や機械的性質は十分ではない。また、特許文献4に記載の重合方法では、残存モノマーが1000質量ppm以上含まれていることとなる。そのため、残存モノマーをさらに低減させるために、重合終了後にモノマー抽出処理、再沈精製および脱気によるモノマー除去などの工程が必要となり、製造に手間がかかる。

[0010] 本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高分子量ポリアミドを含むポリアミド組成物であって、残存モノマーの含有量が少ないポリアミド組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るポリアミド組成物は、少なくとも1つのアルキレン基と、少なくとも1つのアミド結合とを有する構造単位の繰り返しからなる1以上の繰り返し構造部位と、開始剤由来の構造部位とを含んでなるポリアミドを含み、上記繰り返し構造部位における

上記アルキレン基のそれぞれは炭素数 1 以上、3 以下であり、かつ上記繰り返し構造部位全体の重量平均分子量が 20 万以上であり、混在している上記構造単位の原料である原料モノマーの含有量が 1000 質量 ppm 未満である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高分子量ポリアミドを含むポリアミド組成物であり、かつ残存する原料モノマーの含有量が少ないポリアミド組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]検量線を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明に係るポリアミド組成物の一実施形態について説明する。

[0015] 本実施形態に係るポリアミド組成物は、少なくとも 1 つのアルキレン基と、少なくとも 1 つのアミド結合とを有する構造単位の繰り返しからなる 1 以上の繰り返し構造部位と、開始剤由来の構造部位とを含んでなるポリアミドを含み、繰り返し部位におけるアルキレン基のそれぞれは炭素数 1 以上、3 以下であり、かつ繰り返し構造部位全体の重量平均分子量が 20 万以上であり、混在している構造単位の原料である原料モノマーの含有量が 1000 質量 ppm 未満である、組成物である。

[0016] [ポリアミド]

本実施形態に係るポリアミド組成物に含まれるポリアミドは、構造単位の繰り返しからなる 1 以上の繰り返し構造部位と、開始剤由来の構造部位とを含んでなるポリアミドである。

[0017] (繰り返し構造部位)

繰り返し構造部位を形成する構造単位は、少なくとも 1 つのアルキレン基と、少なくとも 1 つのアミド結合とを有する構造単位であり、少なくとも 1 つのアルキレン基のそれぞれが、炭素数 1 以上、3 以下のアルキレン基である。

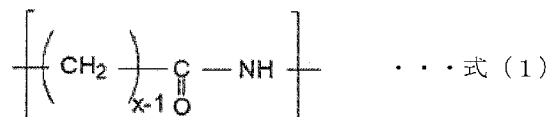
[0018] 上記の構造単位は、少なくとも1つのアルキレン基と、少なくとも1つのアミド結合とを有していれば特に限定されないが、アルキレン基を1つまたは2つ有していることが好ましい。また、アミド結合を1つまたは2つ有していることが好ましい。

[0019] 構造単位の繰返し数は、ポリアミドの繰返し構造部位の重量平均分子量に応じて適宜定めればよい。ポリアミドの繰返し構造部位の重量平均分子量については後述する。

[0020] 構造単位に含まれるアルキレン基のそれぞれは、炭素数が1以上、3以下であれば特に限定されないが、炭素数が2または3であることがより好ましく、炭素数が3であることが特に好ましい。また、アルキレン基は、直鎖状又は分枝鎖状であってもよい。

[0021] 本実施形態に係る構造単位の一態様として、例えば、下記式(1)

[0022] [化1]



[0023] で表される構造単位を挙げることができる。式(1)中、xは2、3または4である。

[0024] ところで、本明細書では、式(1)で表される構造単位を有するポリアミドを、式(1)中のxの数に応じて「ポリアミドx」と称することがある。よって、例えば式(1)においてxが4のポリアミドであれば、「ポリアミド4」と称する。

[0025] 本実施形態に係るポリアミドは、繰返し構造部位全体の重量平均分子量(Mw)が20万以上である。ここで、繰返し構造部位全体の重量平均分子量とは、複数の繰返し構造部位が含まれている場合には、各繰返し構造部位の重量平均分子量の総計を意図している。したがって、複数の繰返し構造部位が含まれている場合に、各繰返し構造部位の重量平均分子量の総計が20万以上であれば、重量平均分子量が20万を下回る繰返し構造部位が含まれるものであってもよい。繰返し構造部位全体の重量平均分子

量は20万以上であれば特に限定されないが、好ましくは25万以上、より好ましくは30万以上である。なお、本実施形態におけるポリアミドの繰返し構造部位の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリメタクリル酸メチル（PMMA）換算の分子量を意味するものである。

[0026] （ポリアミド）

本実施形態におけるポリアミドは、1以上の繰返し構造部位が、開始剤由来の構造部位と結合してなる構造を有している。繰返し構造部位を複数有する場合には、複数の繰返し構造部位のそれぞれが開始剤由来の構造部位を介してつながった構造となる。繰返し構造部位の数が1または2である場合には、ポリアミドは直鎖状のポリアミドとなる。繰返し構造部位の数が3以上である場合には、ポリアミドは分岐状のポリアミドとなる。

[0027] ポリアミドに含まれる繰返し構造部位の数は、1つ以上であれば特に限定されないが、好ましくは1つ～3つであり、より好ましくは1つまたは2つであり、最も好ましくは2つである。

[0028] また、本実施形態におけるポリアミドは、繰返し構造部位と開始剤由来の構造部位とを含む環状のポリアミドであってもよい。言い換えれば、本実施形態におけるポリアミドは、繰返し構造部位の両端が開始剤由来の構造部位と結合していることにより、環状のポリアミドを形成していてもよい。繰返し構造部位の両端が開始剤由来の構造部位に結合している場合、（i）ポリアミドの一方の端部が結合している開始剤由来構造部位に他方の端部も結合している形態、すなわち、1つの開始剤由来構造部位および1つの繰返し構造部位のみによって環状構造を形成している形態と、（ii）ポリアミドの一方の端部が結合している開始剤由来構造部位とは異なる開始剤由来構造部位に他方の端部が結合している形態、すなわち、2以上の開始剤由来構造部位および2以上の繰返し構造部位によって環状構造を形成している形態があり得る。

[0029] 本実施形態におけるポリアミド組成物は、ポリアミドとして、ポリアミド

同士が架橋された架橋型ポリアミドを含んでいてもよい。本実施形態における架橋型ポリアミドは、一つのポリアミドの分子鎖内で架橋が生じてなる自己架橋型ではなく、一つのポリアミドの分子鎖と、他の一つのポリアミドの分子鎖とが架橋剤によって結合されてなる、３次元ネットワーク構造を意味する。なお、架橋型ポリアミドの製造方法については後述する。

[0030] (ポリアミド組成物)

ポリアミド組成物中におけるポリアミドの含有量は特に限定されないが、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上である。

[0031] また、ポリアミド組成物中にポリアミドとして架橋型ポリアミドが含まれる場合には、ポリアミド組成物中における架橋型ポリアミド以外のポリアミドと架橋型ポリアミドとの好ましいとの比率は、質量比で好ましくは９９．９８：０．０２～７０：３０、より好ましくは９９．９５：０．５～８０：２０、さらに好ましくは９９．９：０．１～９０：１０である。

[0032] ポリアミド組成物に混在している、ポリアミドの製造に用いられた原料モノマーの含有量は１０００質量ｐｐｍ未満であれば特に限定されないが、好ましくは５００質量ｐｐｍ以下、より好ましくは１００質量ｐｐｍ以下である。ポリアミド組成物に混在している、原料モノマーの含有量は、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）分析により決定することができる。また、ＧＣ分析の検出限度以下である場合には、特定濃度における原料モノマーについてＧＣ分析を行い、ＧＣ分析結果より検量線を作成する。そして、得られた検量線により検出限界（ＸＤＬ）を算出し、この検出限界の検定から、含まれ得る原料モノマーの含有量の最大値を推定することができる。

[0033] 本実施形態におけるポリアミド組成物に混在している、ポリアミドの製造に用いられた原料モノマーの含有量は、上述したように１０００質量ｐｐｍ未満である。また、ポリアミド組成物中のポリアミドは高分子化されている。そのため、本実施形態におけるポリアミド組成物は、例えば化粧品および工業製品分野等、幅広い分野において好適に使用することができる。とりわ

け、残存する原料モノマーの量が非常に少ないため、化粧品分野および医療分野に好適に使用することができる。

[0034] 〔ポリアミド組成物の製造方法〕

次に、ポリアミド組成物の製造方法の一実施形態について説明する。ポリアミド組成物は、上述した構造単位となる原料モノマーを、塩基性重合触媒および開始剤の存在下で重合する重合工程を経て製造されるものである。重合反応は、重合停止剤を添加することによって終了することができる。

[0035] （原料モノマー）

本実施形態における原料モノマーは、少なくとも1つのアルキレン基と、少なくとも1つのアミド結合とを有しており、少なくとも1つのアルキレン基のそれぞれが、炭素数1以上、3以下のアルキレン基である、重合可能な化合物であれば特に限定されるものではない。原料モノマーは、少なくとも1つのアルキレン基を有していればよいが、アルキレン基を1つまたは2つ有していることが好ましい。また、原料モノマーは、少なくとも1つのアミド結合を有していればよいが、アミド結合を1つまたは2つ有していることが好ましい。

[0036] 原料モノマーの一態様としては、例えば、重合により、上記した式（1）で表される構造単位を形成可能な化合物を挙げることができる。このような化合物としては、例えば、カプロラクタム、2-ピロリルピロリドン、 γ アミノブタン酸、 ω アミノヘキサン酸、 ϵ アミノペンタン酸、および2-ピロリドン等が挙げられ、中でも2-ピロリドンが好ましい。原料モノマーは1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] （塩基性触媒）

本実施形態における塩基性触媒は、原料モノマーにアニオン種を発生させることができるものであれば特に限定されるものではない。塩基性重合触媒としては、アニオン重合の重合触媒として用いられるものが挙げられ、例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、ならびにこれら金属の水素化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、アルキル化物およびアルコキ

シド等が挙げられる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウム等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属およびその水素化物が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。塩基性触媒としては、これら1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

[0038] 塩基性重合触媒の使用量は特に限定されないが、供給される原料モノマーの総量に対して0.1～4モル%、好ましくは1～4モル%、より好ましくは2～4モル%である。この範囲であれば、得られるポリアミドの収率が高くなるため好ましい。

[0039] (開始剤)

本実施形態における開始剤は、一般にポリアミドの重合反応に用いられる化合物であって、アシル構造を1つまたは複数有する化合物であれば特に限定されるものではない。なお、本明細書において、アシル構造を2つ有する化合物には、 $X-CO-R-CO-X$ (Rは炭化水素基、Xは炭化水素基以外)の構造を有するものも含むことを意図している。アシル構造を有する化合物の好適な例としては、アシル化された上述の原料モノマーが挙げられる。

[0040] アシル構造を有する化合物としては、例えば、イミド化合物；カルボン酸ハロゲン化物およびカルボン酸エステル等のカルボン酸誘導体；ならびにアミド化合物が挙げられる。開始剤としては、これらの中でも、イミド化合物が好ましく、N, N'-アジポイルジピロリドン、テレフタロイルジピロリドン、およびアセチルピロリドンがより好ましい。

[0041] 開始剤の使用量は特に限定されないが、供給される原料モノマー総量に対して0.3～2モル%がより好ましく、0.5～1モル%がさらに好ましい。また、初回に供給される原料モノマーに対しては、0.1～5モル%が好ましく、0.3～2モル%がさらに好ましく、0.5～1モル%がより好ましい。

[0042] 本実施形態では、重合停止剤として水を利用している。そのため、反応系

に水が含まれていると重合反応が阻害される虞がある。したがって、重合反応を効率良く進行させるためには、反応系中の含水率、すなわち、原料モノマー、塩基性触媒および開始剤等に含まれる水分量の総和は、好ましくは700質量ppm以下であり、より好ましくは400質量ppm以下であり、特に好ましくは100質量ppm以下である。

[0043] (重合停止剤)

本実施形態に係る重合停止剤は、水を含んでいるものであれば得に限定されるものではない。例えば、水、食塩水、またはイオン重合反応の重合停止剤として一般的に用いられている重合停止剤を含む水を用いることができる。イオン重合反応の重合停止剤として一般的に用いられている重合停止剤としては、例えば、安息香酸、塩酸、燐酸、メタリン酸、酢酸、乳酸、グリコール酸、ならびにメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ヘキサフルオロプロピルアルコールおよびブチルアルコール等のアルコール類等が挙げられる。

[0044] 重合停止剤の使用量は特に限定されないが、ポリアミド重合反応物100重量部に対して好ましくは50～1000重量部、より好ましくは100～400重量部である。

[0045] (添加剤)

重合反応に際しては、必要に応じて添加剤を加えてもよい。添加剤としては、界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、染料および顔料等が挙げられ、これらは2種以上配合してもよい。使用する添加剤の量は、本発明の目的および効果が損なわれない範囲内で調整すればよい。

[0046] (重合工程)

本実施形態における重合工程は、例えば以下のようにして行えばよい。まず、原料モノマーに塩基性触媒を加えることによって、一部の原料モノマーにおいてアニオン種を発生させる。そこに開始剤を添加することで重合反応させて重合工程を開始する。

[0047] 本実施形態においては、原料モノマーの添加は一括添加ではなく分割添加

である。すなわち原料モノマーは複数回に分けて反応系に供給される。原料モノマーが分割添加されれば供給される回数に制限はなく、好ましくは2回以上8回以下であり、より好ましくは2回以上5回以下であり、さらに好ましくは2回である。原料モノマーを複数回に分けて供給することにより、高分子量のポリアミドを得ることができる。

[0048] 原料モノマーを追加供給するタイミングは、反応物が白濁してから、固化析出するまでの間が好ましい。

[0049] 原料モノマーの初回供給量（仕込み量A）および各追加供給時の供給量Bは、 $A > B$ が好ましい。

[0050] 例えば、原料モノマーを2回に分けて供給する、すなわち、1回の追加供給を行う重合工程においては、原料モノマーを追加供給する前を第1の重合反応段階とし、原料モノマーを追加供給した後を第2の重合反応段階とすることができる。第1の重合反応段階における原料モノマーの存在量を100モル%としたときに、第1の重合反応段階における開始剤の存在量が0.1～5モル%の範囲内となるように第1の重合反応段階における原料モノマーの量を調整することが好ましく、0.3～2モル%の範囲内となるように調整することがより好ましく、0.5～1モル%の範囲内となるように調整することがさらに好ましい。また、原料モノマーが追加供給された後の原料モノマーの総供給量を100モル%としたときに、第2の重合反応段階における開始剤の存在量が0.1～5モル%の範囲内となるように、原料モノマーの追加供給を行うことが好ましく、0.3～2モル%の範囲内となるように追加供給を行うことがより好ましく、0.5～1モル%の範囲内となるように追加供給を行うことがさらに好ましい。なお、ここで、第2の重合反応段階における開始剤の存在量とは、第2の重合反応段階開始時に未反応のまま残っている開始剤の量を意図しているのではなく、反応系に供給されている開始剤の総量を意図している。

[0051] 重合工程における反応温度は、例えば、15～100℃の範囲であり得、20～80℃の範囲であることが好ましく、25～50℃の範囲であること

がより好ましい。重合工程における反応時間は、例えば、1時間～1年の範囲であり得、3時間～1週間の範囲であることが好ましく、6時間～24時間の範囲であることがより好ましい。

[0052] 重合工程における重合反応は、反応系中に水を含む重合停止剤を添加することによって、停止される。重合停止剤を添加するタイミングは特に限定されない。また、重合反応停止後に、さらに水を加えてもよい。重合停止剤として添加される水の温度は、20～100℃であることが好ましく、60～95℃であることがより好ましく、90℃であることがさらに好ましい。また、水を添加した後、一定時間保持する場合には、これらの範囲内の温度で保持することが好ましい。保持時間としては、例えば、5分～24時間の範囲であり得る。

[0053] 水を含む重合停止剤により重合反応を停止させているため、これを濾過するだけで、得られたポリアミド組成物中の残存原料モノマーの量を低減させることができる。すなわち、容易かつ安全にポリアミド組成物中の残存原料モノマーの量を1000質量ppm未満とすることができる。

[0054] (架橋工程)

本実施形態において、重合工程を終了後、さらにポリアミド同士を架橋する架橋工程を行ってもよい。この架橋工程では、ポリアミドに対する公知の架橋処理を用いることが好ましい。これにより、架橋型ポリアミドを含むポリアミド組成物が得られる。

[0055] 本実施形態における製造方法によれば、上述の本実施形態におけるポリアミド組成物を調製することができる。

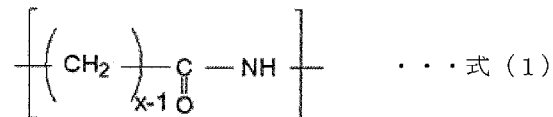
[0056] [まとめ]

本発明の一態様に係るポリアミド組成物は、少なくとも1つのアルキレン基と、少なくとも1つのアミド結合とを有する構造単位の繰り返しからなる1以上の繰り返し構造部位と、開始剤由来の構造部位とを含んでなるポリアミドを含み、上記繰り返し構造部位における上記アルキレン基のそれぞれは炭素数1以上、3以下であり、かつ上記繰り返し構造部位全体の重量平均分

子量が20万以上であり、混在している上記構造単位の原料である原料モノマーの含有量が1000質量ppm未満である。

[0057] 本発明の一態様において、上記構造単位は、下記式(1)で表されることが好ましい。

[0058] [化2]



[0059] (式中、xは2以上、4以下の整数である。)

また、本発明の一態様において、上記開始剤由来の構造部位が、カルボン酸化合物由来の構造部位またはイミド化合物由来の構造部位であることが好ましい。

[0060] また、本発明の一態様において、上記繰り返し構造部位が、上記ポリアミド中に1つ～3つ含まれていることが好ましい。

[0061] また、本発明の一態様において、上記ポリアミドは、上記繰り返し構造部位と上記開始剤由来の構造部位とを含む環状のポリアミドであることが好ましい。

[0062] また、本発明の一態様において、上記ポリアミド同士が架橋された架橋型ポリアミドを含むことが好ましい。

[0063] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

実施例

[0064] [実施例1]

第一重合反応：50℃の湯浴下で、攪拌羽根付きの密閉したフラスコ中に、原料モノマーとして2-ピロリドン（2PDN）（含水率22ppm）を102g（1.2mol）仕込み、塩基性触媒として金属ナトリウム（Na）を0.69g（0.03mol）加えた。Na溶解後、開始剤として2PDNに対して0.7mol%のN,N'-アジピルジピロリドン（A.P.）を加えた。すると直ちに系は白濁した。

[0065] 第二重合反応：系が白濁した後に、系に対して2PDNを40.8g追加供給し、そのまま24時間反応を継続した。

[0066] 得られたポリアミド組成物について、以下に示す手順にしたがって、残存する2PDNの濃度（%）を測定した。

[0067] <残存する原料モノマー濃度の測定>
(サンプルの作製)

第二重合反応で得られたポリアミド組成物のうち、約100gのポリアミド組成物に対して、重合停止剤として水200gを加えて重合反応を終了させた。次に、この水を含むポリアミド組成物を90℃で2時間保持した後、濾過した。それから、濾過によって得られた残渣を、真空乾燥機を用いて60℃、24時間の条件で乾燥し、サンプルを作製した。

[0068] (分析方法)

作製したサンプル約0.2gを用いてヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）10mlに溶解した。次に、この溶液に対してアセトン40mlを加えることでポリマーを析出した。ポリマーが析出した後のアセトン溶液をガスクロマトグラフィー（GC）分析することで、ポリアミド組成物中の2PDN量を求めた。GC分析における測定条件は以下の通りである。

[0069] (測定条件)

測定装置：GC-2010Plus（株式会社島津製作所）

カラム：Rxi-5ms 15m, 0.25mmID 0.25μm

カラム温度：50℃

昇温プログラム：50℃（5min）→20℃/min→250℃（5min）

i n)

F I D 温度 : 2 5 0 ° C

キャリアガス : H e

(測定結果)

G C 分析の結果、2 P D N に由来するピークは検出されなかった。そこで、以下のように検出限界の検定を行った。2 P D N の濃度が 1 0 0 p p m、5 0 0 p p m および 1 0 0 0 p p m である場合において、G C 分析を行い、当該分析結果より、図 1 示すように検量線を作成した。図 1 は、2 P D N の濃度と G C 分析結果との関係を示す検量線を示す。検量線の数式は以下の通りである。

[0070] 検量線 : $y = 133.91x - 2464$ ($R^2 = 0.9999$)

得られた検量線より検出限界 (X_{DL}) を算出した。検量線の傾きの標準偏差と 9 5 % 信頼限界から X_{DL} は 1 5 . 0 3 7 となった。この検出限界の検定から、残存する 2 P D N の濃度は 1 5 質量 p p m 未満であることが分かった。

[0071] <重量平均分子量 (M_w) の測定>

M_w の分析

・測定手順 :

トリフルオロ酢酸ナトリウムを 5 m M の濃度で溶解したヘキサフルオロイソプロパノール (H F I P) に、ポリアミド試料 1 0 m g を溶解させて 1 0 c m³ とした後、メンブレンフィルターでろ過して試料溶液を得た。この試料溶液 1 0 μ L を以下に示す分析装置に注入し、後述する測定条件でポリアミドの重量平均分子量 M_w を測定した。

・分析装置 : ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 分析装置 (昭和電工株式会社製、G P C 1 0 4)

・測定条件 :

A) S H O D E X 1 0 4 システム

B) カラム : 昭和電工 H F I P 6 0 6 × 2 本 直列、4 0 ° C

C) 5 mM CF_3COONa / HFIP、0.1 mL/min

D) Detector: RI

E) サンプル 10 ~ 11 mg / 5 mM CF_3COONa / HFIP
10 mL

F) PMMA 標準物質 (150 E4, 65.9 E4, 21.8 E4, 4.96 E4, 2.06 E4, 0.68 E4, 0.2 E4) による校正 (PMMA 換算) 法

< 転換率の測定 >

転換率の分析

重合停止前ポリアミド約 0.2 g を HFIP 10 mL に溶解させ、HFIP 10 mL に対しアセトン 40 mL 加えることでポリマーを析出させた。ポリマーを析出させた後のアセトン液を GC 分析することで 2-ピロリドン量を求めた。

[0072] 測定装置: GC-2010 Plus (株式会社島津製作所)

カラム: Rxi-5ms 15m, 0.25 mm ID 0.25 μ m

カラム温度: 50°C

昇温プログラム: 50°C (5 min) $\rightarrow$ 20°C/min $\rightarrow$ 250°C (5 min)

FID 温度: 250°C

キャリアガス: He

残モノマーの重量とサンプリングポリマー重量との比率から残 2-ピロリドン率を求め、転換率を以下のように計算した。

[0073] 転換率 (%) = 100 - {残 2-ピロリドン率} (%)

(2PDN 中の含水率の測定)

なお、2PDN 中、含水率は次のように測定した。

2-ピロリドン中の含水率の分析

三菱化学社製カールフィッシャー水分計 CA-100 を用いて、以下の条件で測定した。

[0074] A) 陽極液：アクアミクロンAX、陰極液：アクアミクロンCXU

B) サンプル量：1 g

C) エンドポイント：0.04～0.15 $\mu\text{g}/\text{sec}$

〔実施例2〕

第一重合反応において、2PDN（含水率45ppm）に対するA.P.の添加量を2PDNに対して0.5mol%に変更した。また、第二重合反応において、追加供給する2PDNを40gに変更した。それ以外は実施例1と同様にして、ポリアミド組成物を得た。なお、追加供給された後の2PDNの全量に対するA.P.の存在量は0.35mol%に相当する。第二重合反応で得られたポリアミド組成物のうち、約100gのポリアミド組成物に対して、重合停止剤として水200gを加えて重合反応を終了させた。次に、この水を含むポリアミド組成物を90℃で2時間保持した後、濾過した。それから、濾過によって得られた残渣を、真空乾燥機を用いて60℃、24時間の条件で乾燥し、サンプルを作製した。サンプル中の2PDNは15ppm未満であった。得られたポリアミド組成物について、転換率およびMwを測定した。これらの結果を表1に示す。

[0075] 〔比較例1〕

50℃の湯浴下で、攪拌羽根付きの密閉したフラスコ中に、2PDN（含水率71ppm）を51g（0.6mol）仕込み、2PDNに対して2.5mol%のNaを加えた。Na溶解後、開始剤として2PDNに対して0.7mol%のA.P.を加え、重合を24時間実施した。得られたポリアミド組成物について、転換率およびMwを測定した。これらの結果を表1に示す。

[0076] 〔比較例2〕

2PDNに対するA.P.の添加量を0.5mol%とした以外は比較例1と同様にして、ポリアミド組成物を得た。得られたポリアミド組成物について、転換率およびMwを測定した。これらの結果を表1に示す。

[0077] 〔比較例3〕

2PDNに対するA.P.の添加量を0.35mol%とした以外は比較例1と同様にして、ポリアミド組成物を得た。得られたポリアミド組成物について、転換率およびMwを測定した。これらの結果を表1に示す。なお、比較例1～3においては、得られたポリアミドが低分子量であったため、重合を停止した後に濾過及び乾燥して得られるサンプル中の2PDN量の測定は行っていない。

[0078] [表1]

	転換率 (%)	Mw ($\times 10^4$)	ポリアミド組成物中の 2PDN量
実施例1	81.0	31.1	15ppm未満
実施例2	42.2	26.2	15ppm未満
比較例3	83.1	18.2	—
比較例4	66.7	17.7	—
比較例5	55.1	10.6	—

産業上の利用可能性

[0079] 本発明のポリアミド組成物は、化粧品分野、医療分野および工業製品分野等、幅広い分野において利用できる。

請求の範囲

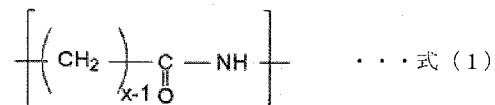
[請求項1] 少なくとも1つのアルキレン基と、少なくとも1つのアミド結合とを有する構造単位の繰り返しからなる1以上の繰り返し構造部位と、開始剤由来の構造部位とを含んでなるポリアミドを含み、

上記繰り返し構造部位における上記アルキレン基のそれぞれは炭素数1以上、3以下であり、かつ上記繰り返し構造部位全体の重量平均分子量が20万以上であり、

混在している上記構造単位の原料である原料モノマーの含有量が1000質量ppm未満であることを特徴とするポリアミド組成物。

[請求項2] 上記構造単位は、下記式(1)で表されることを特徴とする請求項1に記載のポリアミド組成物。

[化1]



(式中、xは2以上、4以下の整数である。)

[請求項3] 上記開始剤由来の構造部位が、カルボン酸化合物由来の構造部位またはイミド化合物由来の構造部位であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリアミド組成物。

[請求項4] 上記繰り返し構造部位が、上記ポリアミド中に1つ～3つ含まれていることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のポリアミド組成物。

[請求項5] 上記ポリアミドは、上記繰り返し構造部位と上記開始剤由来の構造部位とを含む環状のポリアミドであることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のポリアミド組成物。

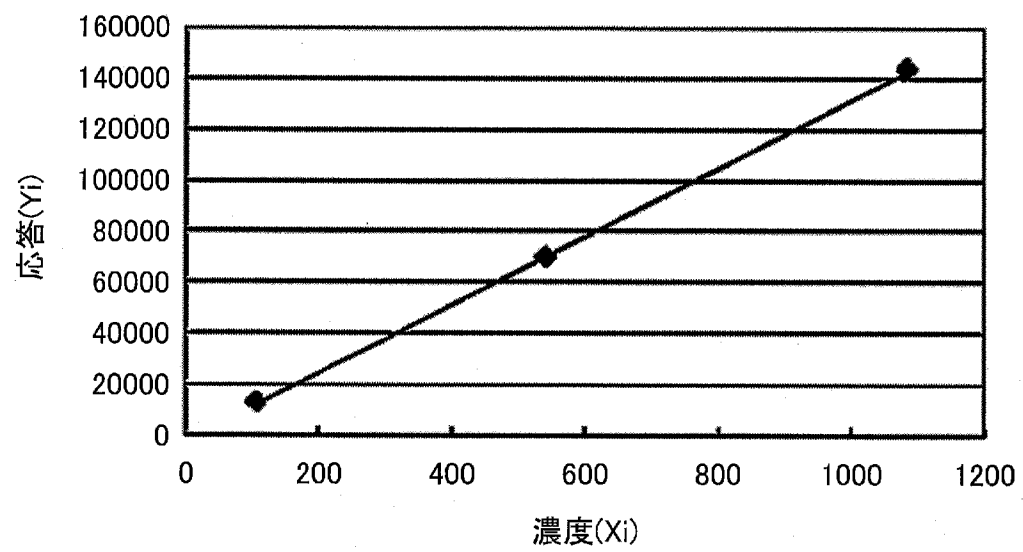
[請求項6] 上記ポリアミド同士が架橋された架橋型ポリアミドを含むことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のポリアミド組成物。

[図1]

図 1

$$y=133.91x-2464$$

$$R^2=0.9999$$



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G69/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G69/02

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2016-132768 A (RICOH KK) 25 July 2016, claims, paragraphs [0018], [0023] (Family: none)	1-4 5-6
X Y	JP 2016-186068 A (RICOH KK) 27 October 2016, claims, paragraphs [0031]-[0034], [0069], examples & US 2016/0272776 A1, claims, paragraphs [0096]-[0101], [0153], examples	1-4 5-6
Y A	JP 2003-238679 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 27 August 2003, claims, paragraphs [0011], [0012] (Family: none)	5 1-4, 6



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

11.04.2018

Date of mailing of the international search report

24.04.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003243

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-108098 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 06 June 2013, claims, paragraphs [0015], [0016] (Family: none)	5 1-4, 6
Y A	JP 2014-526581 A (BASF AG) 06 October 2014, paragraphs [0007]-[0011] & WO 2013/037716 A1 & EP 2570448 A1 & CN 103930467 A & KR 10-2014-0073526 A	6 1-5
A	JP 6-322109 A (KURARAY CO., LTD.) 22 November 1994 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G69/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G69/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2016-132768 A (株式会社リコー) 2016. 07. 25, [特許請求の範囲]、 [0018]、[0023] (ファミリーなし)	1-4 5-6
X Y	JP 2016-186068 A (株式会社リコー) 2016. 10. 27, [特許請求の範囲]、 [0031]-[0034]、[0069]、実施例 & US 2016/0272776 A1 Claims, [0096]-[0101], [0153], EXAMPLES	1-4 5-6
Y A	JP 2003-238679 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003. 08. 27, [特許請求の範囲]、[0011]-[0012] (ファミリーなし)	5 1-4, 6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 04. 2018

国際調査報告の発送日

24. 04. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

4 J

7884

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2013-108098 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2013.06.06, [特許請求の範囲]、[0015]-[0016] (ファミリーなし)	5 1-4, 6
Y A	JP 2014-526581 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2014.10.06, [0007]-[0011] & WO 2013/037716 A1 & EP 2570448 A1 & CN 103930467 A & KR 10-2014-0073526 A	6 1-5
A	JP 6-322109 A (株式会社クラレ) 1994.11.22 (ファミリーなし)	1-6