



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109952337 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201780069645.2

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22)申请日 2017.11.09

代理人 陈建全

(30)优先权数据

2016-220060 2016.11.10 JP

(51)Int.Cl.

*C08G 69/36*(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.05.10

*A61L 29/06*(2006.01)

*C08G 69/40*(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/040479 2017.11.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/088497 JA 2018.05.17

(71)申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72)发明人 加藤隆之

权利要求书2页 说明书14页

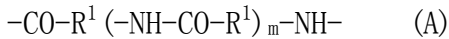
(54)发明名称

聚酰胺系树脂、成型体、层叠体、医疗设备和聚酰胺系树脂的制造方法

(57)摘要

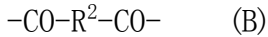
本发明提供固体状态下断裂强度、断裂伸长率等机械特性的平衡优异的聚酰胺系树脂、包含该聚酰胺系树脂的成型体、具备包含该聚酰胺系树脂的膜或片材的层叠体、具备选自上述成型体和上述层叠体中的至少一种的医疗设备和上述聚酰胺系树脂的制造方法。使聚酰胺系树脂中含有来自脂肪族氨基酸的相当于硬链段的单元、来自直链脂肪族二羧酸的二羧基单元和各自具有特定的结构的含有醚键的脂肪族二氨基单元。

1. 一种聚酰胺系树脂,其含有单元(a)、单元(b)、单元(c)和单元(d),  
所述单元(a)为由下述式(A)表示的单元:



式(A)中, $\text{R}^1$ 独立地为碳原子数为6以上且18以下的直链状饱和烃基, $m$ 为0以上且100以下的整数,在 $m$ 为1以上的整数的情况下,多个 $\text{R}^1$ 可以相同也可不同;

所述单元(b)为由下述式(B)表示的单元:



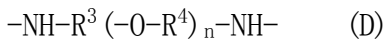
式(B)中, $\text{R}^2$ 为单键或碳原子数为1以上且20以下的直链状饱和烃基;

所述单元(c)为由下述式(C)表示的单元:



式(C)中, $x+z$ 为1以上且6以下的整数, $y$ 为1以上且20以下的整数;

所述单元(d)为由下述式(D)表示的结构与所述单元(c)不同的单元:



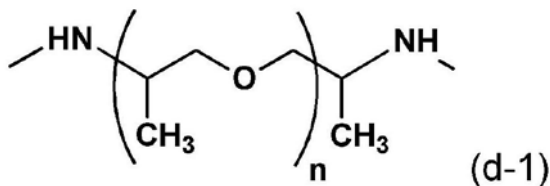
式(D)中, $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 各自独立地为碳原子数为1以上且6以下的链状脂族基团, $n$ 为1以上且20以下的整数,在 $n$ 为2以上的整数的情况下,多个 $\text{R}^4$ 可以相同也可不同;

其中,所述聚酰胺系树脂中的所述单元(c)的摩尔数 $X$ 与所述单元(d)的摩尔数 $Y$ 的比率以 $X/Y$ 计为 $9/1 \sim 1/9$ ,

所述聚酰胺系树脂中的所述单元(a)、所述单元(b)、所述单元(c)和所述单元(d)的含量的合计为90质量%以上,

构成所述聚酰胺系树脂的全部单元中的羰基末端基摩尔量(Ac)与氨基末端基摩尔量(Aa)的比率以 $Ac/Aa$ 计为 $80/100 \sim 100/80$ 。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺系树脂,其中,所述单元(d)是选自所述 $n$ 为2以上的整数且含有丁烷-1,4-二基和丙烷-1,2-二基作为所述 $\text{R}^4$ 的二氨基单元和由下述式(d-1)表示的二氨基单元中的至少一种:



式(d-1)中, $n$ 为1以上且8以下的整数,由式(d-1)表示的二氨基单元的数均分子量为500以下。

3. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺系树脂,其数均分子量为10000以上且150000以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,在将构成所述聚酰胺系树脂的全部单元中的所述单元(a)的摩尔数设定为 $M_a$ 、将所述单元(b)的摩尔数设定为 $M_b$ 的情况下,比率 $M_a/M_b$ 为 $95/100 \sim 100/95$ 。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,所述聚酰胺系树脂中的所述单元(a)的含量为1~98.8质量%,所述单元(b)的含量为1~98.8质量%,所述单元(c)的含量为0.1~97.9质量%,所述单元(d)的含量为0.1~97.9质量%。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,所述聚酰胺系树脂的邵氏D

硬度为60以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,所述聚酰胺系树脂的断裂伸长率为200%以上。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,所述聚酰胺系树脂的断裂应力为30MPa以上。

9. 一种成型体,其由包含权利要求1~8中任一项所述的聚酰胺系树脂的材料制成。

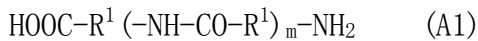
10. 根据权利要求9所述的成型体,所述成型体为膜、片材、管、粉末、纤维、织物、无纺布或导管用球囊。

11. 一种层叠体,其包含权利要求10所述的所述膜或所述片材。

12. 一种医疗设备,其具备选自权利要求10所述的成型体和权利要求11所述的层叠体中的至少一种。

13. 一种制造权利要求1~8中任一项所述的聚酰胺系树脂的方法,其包含下述工序:

(i) 使由下述式(A1)表示的氨基酸(a1)或其酰胺形成性衍生物与由下述式(B1)表示的二羧酸(b1)或其酰胺形成性衍生物反应而得到预聚物,



式(A1)中, $\text{R}^1$ 独立地为碳原子数为6以上且18以下的直链状饱和烃基, $m$ 为0以上且100以下的整数,在 $m$ 为1以上的整数的情况下,多个 $\text{R}^1$ 可以相同也可不同;

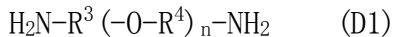


式(B1)中, $\text{R}^2$ 为单键或碳原子数为1以上且20以下的直链状饱和烃基;

(ii) 使所述预聚物与由下述式(C1)表示的二胺(c1)和由下述式(D1)表示的结构与前述二胺(c1)不同的二胺(d1)反应而生成聚酰胺系树脂,



式(C1)中, $x+z$ 为1以上的整数, $y$ 为1以上且20以下的整数;



式(D1)中, $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 各自独立地为碳原子数为1以上且6以下的链状脂族基团, $n$ 为1以上且20以下的整数,在 $n$ 为2以上的整数的情况下,多个 $\text{R}^4$ 可以相同也可不同。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,生成所述预聚物的反应和生成所述聚酰胺系树脂的反应是采用熔融混炼法来进行的。

## 聚酰胺系树脂、成型体、层叠体、医疗设备和聚酰胺系树脂的 制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺系树脂、包含该聚酰胺系树脂的成型体、具备包含该聚酰胺系树脂的膜或片材的层叠体、具备上述成型体和上述层叠体中的至少一种的医疗设备和上述聚酰胺系树脂的制造方法。

### 背景技术

[0002] 聚酰胺弹性体等聚酰胺系树脂是已在食品等的包装材料、医疗设备用构件、电气/机械精密设备用构件、汽车用构件等各种领域中广泛使用的树脂化合物。这些中，作为医疗设备用构件，例如用作医疗用管、导管用球囊等的构成材料。在用于医疗设备用构件的情况下，对聚酰胺弹性体而言需要能够精密地成型为所期望的形状的挤出成型性、吹塑成型性等成型性、能耐受由使用时的压力、弯曲等导致的破坏的柔软性、断裂伸长率、断裂强度等力学特性。

[0003] 专利文献1中公开了使规定的在两末端具有羧基的聚酰胺、具有碳原子数为3以上的亚烷基的两末端氨基聚氧化烯和规定的二胺缩聚而得到的嵌段聚醚酰胺。另外，在专利文献2中公开了使聚酰胺形成性单体、具有碳原子数为3以上的亚烷基的两末端氨基聚氧化烯、规定的二胺和特定量的二羧酸缩聚而得到的聚醚酰胺。可以认为专利文献1和专利文献2中记载的聚醚酰胺具有某种程度的柔软性、抗冲击性。

[0004] 但是，就专利文献1和2中记载的成分构成的聚醚酰胺而言，即使使用具有碳原子数为3以上的亚烷基的聚醚，柔软性、断裂伸长率、断裂强度等机械强度也不充分，需要进一步的提高。

[0005] 在专利文献3中公开了将(A)选自规定的氨基羧酸化合物和规定的内酰胺化合物中的聚酰胺形成性单体、(B)具有PTMO(聚四氢呋喃)骨架的聚醚二胺以及选自支链型二胺、支链脂环式二胺、降冰片烷二胺中的至少一种的二胺化合物和(C)规定的二羧酸化合物聚合而得到的聚酰胺弹性体。但是，专利文献3中记载的发明中使用的这些二胺化合物缺乏反应性，需要长的聚合时间。因此，存在下述问题：聚合中聚合物的一部分热分解、得到的弹性体会着色；或者由于没有充分地反应等而导致得到的弹性体的断裂伸长率、断裂强度等强度不充分。

[0006] 在专利文献4中公开了用于对断裂伸长率为1000%以上、弹性模量为15MPa以下的柔软的编织物进行涂布或浸渍的共聚聚醚聚酰胺树脂。另外，作为具体的构成，公开了由软链段和硬链段结合而成的聚醚聚酰胺树脂，所述软链段由以具有碳原子数为2~3的亚烷基的聚醚二胺化合物和规定的二羧酸化合物构成的聚醚聚酰胺形成，所述硬链段由以规定的氨基羧酸和/或规定的内酰胺化合物构成的聚酰胺形成。但是，专利文献4中记载的聚醚聚酰胺树脂具有聚醚成分的反应性低、树脂的断裂强度不充分这样的问题。

[0007] 【现有技术文献】

[0008] 【专利文献】

- [0009] 【专利文献1】日本特开昭59-193923号公报  
 [0010] 【专利文献2】日本特开昭59-131628号公报  
 [0011] 【专利文献3】国际公开第2007/145324号  
 [0012] 【专利文献4】国际公开第2009/139087号

## 发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 鉴于上述的问题,本发明的目的在于提供固体状态下断裂强度、断裂伸长率等机械特性的平衡优异的聚酰胺系树脂、包含该聚酰胺系树脂的成型体、具备包含该聚酰胺系树脂的膜或片材的层叠体、具备上述成型体和上述层叠体中的至少一种的医疗设备和上述聚酰胺系树脂的制造方法。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人为了解决上述课题进行了认真研究,结果完成了本发明。即,本发明涉及下述[1]~[8]的聚酰胺系树脂、[9]和[10]的成型体、[11]的层叠体、[12]的医疗设备、[13]和[14]的制造聚酰胺系树脂的方法。

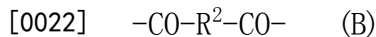
[0017] [1].一种聚酰胺系树脂,其含有单元(a)、单元(b)、单元(c)和单元(d),

[0018] 单元(a)是由下述式(A)表示的单元:



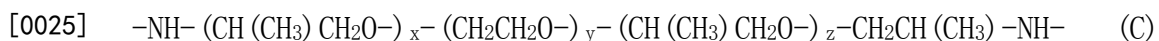
[0020] (式(A)中, $R^1$ 独立地为碳原子数为6以上且18以下的直链状饱和烃基, $m$ 为0以上且100以下的整数,在 $m$ 为1以上的整数的情况下,多个 $R^1$ 可以相同也可不同。);

[0021] 单元(b)为由下述式(B)表示的单元:



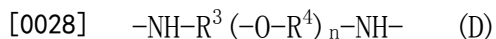
[0023] (式(B)中, $R^2$ 为单键或碳原子数为1以上且20以下的直链状饱和烃基。);

[0024] 单元(c)为由下述式(C)表示的单元:



[0026] (式(C)中, $x+z$ 为1以上且6以下的整数, $y$ 为1以上且20以下的整数。);

[0027] 单元(d)为由下述式(D)表示的结构与单元(c)不同的单元:



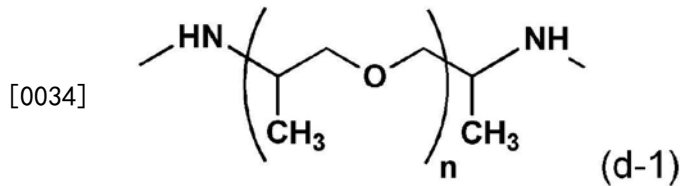
[0029] (式(D)中, $R^3$ 和 $R^4$ 各自独立地为碳原子数为1以上且6以下的链状脂族基团, $n$ 为1以上且20以下的整数,在 $n$ 为2以上的整数的情况下,多个 $R^4$ 可以相同也可不同。);

[0030] 其中,聚酰胺系树脂中的单元(c)的摩尔数 $X$ 与单元(d)的摩尔数 $Y$ 的比率以 $X/Y$ 计为 $9/1 \sim 1/9$ ,

[0031] 聚酰胺系树脂中的单元(a)、单元(b)、单元(c)和单元(d)的含量的合计为90质量%以上,

[0032] 构成聚酰胺系树脂的全部单元中的羰基末端基摩尔量(Ac)与氨基末端基摩尔量(Aa)的比率以 $Ac/Aa$ 计为 $80/100 \sim 100/80$ 。

[0033] [2].根据[1]所述的聚酰胺系树脂,其中,单元(d)为选自 $n$ 为2以上的整数且含有丁烷-1,4-二基和丙烷-1,2-二基作为 $R^4$ 的二氨基单元和由下述式(d-1)表示的二氨基单元中的至少一种:



[0035] (式(d-1)中,n为1以上且8以下的整数,由式(d-1)表示的二氨基单元的数均分子量为500以下。)

[0036] [3].根据[1]或[2]所述的聚酰胺系树脂,其数均分子量为10000以上且150000以下。

[0037] [4].根据[1]~[3]中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,在将构成聚酰胺系树脂的全部单元中的单元(a)的摩尔数设定为Ma、将单元(b)的摩尔数设定为Mb的情况下,比率Ma/Mb为95/100~100/95。

[0038] [5].根据[1]~[4]中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,聚酰胺系树脂中的单元(a)的含量为1~98.8质量%,单元(b)的含量为1~98.8质量%,单元(c)的含量为0.1~97.9质量%,单元(d)的含量为0.1~97.9质量%。

[0039] [6].根据[1]~[5]中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,聚酰胺系树脂的邵氏D硬度为60以上。

[0040] [7].根据[1]~[6]中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,聚酰胺系树脂的断裂伸长率为200%以上。

[0041] [8].根据[1]~[7]中任一项所述的聚酰胺系树脂,其中,聚酰胺系树脂的断裂应力为30MPa以上。

[0042] [9]一种成型体,其由包含[1]~[8]中任一项所述的聚酰胺系树脂的材料制成。

[0043] [10].根据[9]所述的成型体,成型体为膜、片材、管、粉末、纤维、织物、无纺布或导管用球囊。

[0044] [11].一种层叠体,其包含[10]中所述的膜或片材。

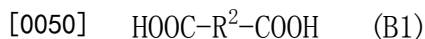
[0045] [12].一种医疗设备,其具备选自[10]中所述的成型体和[11]中所述的层叠体中的至少一种。

[0046] [13].制造[1]~[8]中任一项所述的聚酰胺系树脂的方法,其包含下述工序:

[0047] (i)使由下述式(A1)表示的氨基酸(a1)或者其酰胺形成性衍生物与由下述式(B1)表示的二羧酸(b1)或其酰胺形成性衍生物反应而得到预聚物,

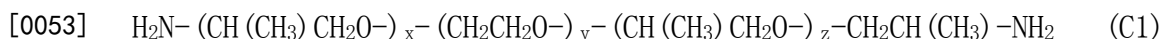


[0049] (式(A1)中,R<sup>1</sup>独立地为碳原子数为6以上且18以下的直链状饱和烃基,m为0以上且100以下的整数,在m为1以上的整数的情况下,多个R<sup>1</sup>可以相同也可不同。);

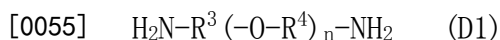


[0051] (式(B1)中,R<sup>2</sup>为单键或碳原子数为1以上且20以下的直链状饱和烃基。);

[0052] (ii)使预聚物与由下述式(C1)表示的二胺(c1)和由下述式(D1)表示的结构与二胺(c1)不同的二胺(d1)反应而生成聚酰胺系树脂,



[0054] (式(C1)中,x+z为1以上的整数,y为1以上且20以下的整数。)



[0056] (式(D1)中, $R^3$ 和 $R^4$ 各自独立地为碳原子数为1以上且6以下的链状脂族基团, $n$ 为1以上且20以下的整数,在 $n$ 为2以上的整数的情况下,多个 $R^4$ 可以相同也可不同。)

[0057] [14].根据[13]所述的方法,其中,生成预聚物的反应和生成聚酰胺系树脂的反应是采用熔融混炼法来进行的。

[0058] 发明效果

[0059] 根据本发明,能够提供在固体状态下断裂强度、断裂伸长率等机械特性的平衡优异的聚酰胺系树脂、包含该聚酰胺系树脂的成型体、具备包含该聚酰胺系树脂的膜或片材的层叠体、具备上述成型体和上述层叠体中的至少一种的医疗设备和上述聚酰胺系树脂的制造方法。

## 具体实施方式

[0060] 《聚酰胺系树脂》

[0061] 聚酰胺系树脂含有单元(a)、单元(b)、单元(c)和单元(d)。对各单元将在后文详细地进行说明。

[0062] 聚酰胺系树脂中的单元(c)的摩尔数 $X$ 与单元(d)的摩尔数 $Y$ 的比率以 $X/Y$ 计为 $9/1 \sim 1/9$ 。

[0063] 聚酰胺系树脂中的单元(a)、单元(b)、单元(c)和单元(d)的含量的合计为90质量%以上,优选为95质量%以上,更优选为98质量%以上,特别优选为100质量%。

[0064] 聚酰胺系树脂只要含有规定量的规定种类的单元(a),就可含有少量的酯键(-CO-O-)、氨基酯键(-NH-CO-O-)和碳酸酯键(-O-CO-O-)等键。

[0065] 从各种机械特性良好出发,聚酰胺系树脂优选含有上述单元(a)、单元(b)、单元(c)和单元(d),更优选由单元(a)、单元(b)、单元(c)和单元(d)组成。

[0066] 构成聚酰胺系树脂的全部单元中的羰基末端基摩尔量(Ac)与氨基末端基摩尔量(Aa)的比率以 $Ac/Aa$ 计为 $80/100 \sim 100/80$ ,优选为 $90/100 \sim 100/90$ ,更优选为 $95/100 \sim 100/95$ ,特别优选为 $100/100$ 。

[0067] 满足上述规定必要条件的聚酰胺系树脂显示出弹性体的特性,适合作为聚酰胺弹性体使用。

[0068] 以下对聚酰胺系树脂中所含的各单元进行说明。

[0069] <单元(a)>

[0070] 单元(a)为由下述式(A)表示的单元:

[0071]  $-CO-R^1(-NH-CO-R^1)_m-NH-$  (A)

[0072] (式(A)中, $R^1$ 独立地为碳原子数为6以上且18以下的直链状饱和烃基, $m$ 为0以上且100以下的整数,在 $m$ 为1以上的整数的情况下,多个 $R^1$ 可以相同也可不同。)

[0073] 式(A)中, $R^1$ 各自独立地为碳原子数为6以上且18以下的直链状饱和烃基。从容易得到机械特性良好的聚酰胺系树脂出发, $R^1$ 的碳原子数为6以上且18以下,优选为8以上且16以下,更优选为10以上且14以下。

[0074] 此外,单元(a)在聚酰胺系树脂中发挥作为硬链段的功能。而且,具有如下倾向: $R^1$ 的碳原子数越大,聚酰胺系树脂的韧性越高。

[0075] 作为 $R^1$ 的具体例子,为:己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,

9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基和十八烷-1,18-二基。

[0076]  $m$ 的值为不妨碍本发明的目的的范围,在0以上且100以下的范围内并无特别限定。从聚合反应性和所得到的聚酰胺系树脂的力学特性良好的方面考虑, $m$ 为1以上且100以下,优选为10以上且50以下,更优选为20以上且40以下。

[0077] 单元(a)通常包含具有不同的 $m$ 的值的各种单元。 $m$ 的值的平均值可以根据采用凝胶渗透色谱(GPC)得到的数均分子量来确定。

[0078] 在 $m$ 为0的情况下,作为供给单元(a)的优选的单体的具体例子,为:6-氨基己酸、7-氨基庚酸、8-氨基辛酸、9-氨基壬酸、10-氨基癸酸、11-氨基十一酸、12-氨基十二酸、13-氨基十三酸、14-氨基十四酸、15-氨基十五酸、16-氨基十六酸、17-氨基十七酸、18-氨基十八酸和19-氨基十九酸。

[0079] 在 $m$ 为1以上且100以下的情况下,供给单元(a)的单体通过使规定量的上述氨基烷烃酸缩合而得到。在这种情况下,也可使不同种类的氨基烷烃酸缩合而得到 $m$ 为1以上的单体。

[0080] 从容易得到机械特性良好的聚酰胺系树脂的方面考虑,聚酰胺系树脂中的单元(a)的含量优选为1~99质量%,更优选为1~98.8质量%,进一步优选为50~99质量%,特别优选为70~99质量%。

[0081] 此外,在将构成聚酰胺系树脂的全部单元中的单元(a)的摩尔数设定为 $M_a$ 、将单元(b)的摩尔数设定为 $M_b$ 的情况下,优选比率 $M_a/M_b$ 为95/100~100/95。

[0082] 聚酰胺系树脂优选含有二羰基单元,该二羰基单元来自单元(b)结合于单元(a)的氨基末端而成的复合单元形成的预聚物。如果比率 $M_a/M_b$ 为上述的范围内,则来自所期望结构的预聚物的二羰基单元能良好地生成。

[0083] <单元(b)>

[0084] 单元(b)为由下述式(B)表示的单元:

[0085]  $-\text{CO}-\text{R}^2-\text{CO}-$  (B)

[0086] (式(B)中, $\text{R}^2$ 为单键或碳原子数为1以上且20以下的直链状饱和烃基。)

[0087] 式(B)中, $\text{R}^2$ 为单键或碳原子数为1以上且20以下的直链状饱和烃基。从容易得到机械特性良好的聚酰胺系树脂出发, $\text{R}^2$ 的碳原子数为1以上且20以下,优选为2以上且20以下,更优选为4以上且12以下,特别优选为6以上且10以下。

[0088] 此外,具有如下倾向: $\text{R}^2$ 的碳原子数越大,聚酰胺系树脂的韧性越高。

[0089] 作为 $\text{R}^2$ 的优选的具体例子,为:亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基和癸烷-1,10-二基。

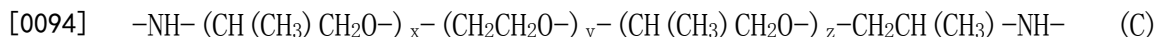
[0090] 作为供给单元(b)的优选的单体的具体例子,为:琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸和十二烷二酸。

[0091] 从容易得到机械特性良好的聚酰胺系树脂的方面考虑,聚酰胺系树脂中的单元(b)的含量优选为1~99质量%,更优选为1~98.8质量%,进一步优选为1~50质量%,特别优选为1~10质量%,最优选为1~5质量%。



[0092] <单元(c)>

[0093] 单元(c)为由下述式(C)表示的单元:



[0095] (式(C)中, $x+z$ 为1以上且6以下的整数, $y$ 为1以上且20以下的整数。)

[0096] 式(C)中,就 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 而言, $x+z$ 为1以上且6以下的实数, $y$ 为1以上且20以下的实数。由此,能够获得聚合反应性和柔软性的适宜的平衡。 $x+z$ 优选为1以上且5以下,更优选为1以上且3.8以下。另外, $y$ 优选为1以上且15以下,更优选为1以上且9.2以下。进一步优选地, $x+z$ 为1以上且6以下的实数, $y$ 为1以上且15以下的实数。其中, $x$ 、 $y$ 、 $z$ 例如能够如后述的实施例那样通过GPC测定来确定。

[0097] 作为供给单元(c)的单体化合物,例如可列举出聚氧乙烯、1,2-聚氧丙烯、1,3-聚氧丙烯或者作为它们的共聚物的聚氧化烯的氨基改性体等聚醚二胺化合物。具体地说,能够优选使用美国亨斯迈公司(HUNTSMAN CORPORATION)制造的JEFFAMINE ED系列等。就该JEFFAMINE ED系列而言,作为式(C)中 $x+z$ 为1以上6以下、 $y$ 表示1以上且20以下的产品,为ED600和ED900。其中,作为 $x+z$ 为1以上且6以下的产品,为ED900;作为 $x+z$ 为1以上且3.8以下的产品,为ED600;作为 $y$ 为1以上且15以下的产品,为ED900;作为 $y$ 为1以上且9.2以下的产品,为ED600。另外,在 $x+z$ 和 $y$ 为这样的范围中,ED600的数均分子量优选为500~700,ED900的数均分子量优选为800~1000。此时的数均分子量为根据采用使用了重氯仿溶剂的核磁共振法得到的质子比算出的数值。

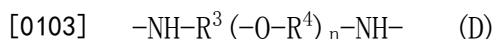
[0098] 从断裂强度、断裂伸长率等机械特性的平衡优异并且容易得到所期望的分子量的聚酰胺系树脂出发,供给单元(c)的单体化合物的分子量优选为100以上且1000以下。

[0099] 聚酰胺系树脂中的单元(c)的含量优选为0.1~99.9质量%,更优选为1~99质量%,进一步优选为1~97.9质量%,特别优选为1~30质量%,最优选为1~20质量%。

[0100] 此外,聚酰胺系树脂中的单元(c)的摩尔数 $X$ 与单元(d)的摩尔数 $Y$ 的比率以 $X/Y$ 计为9/1~1/9。

[0101] <单元(d)>

[0102] 单元(d)为由下述式(D)表示的结构与单元(c)不同的单元。



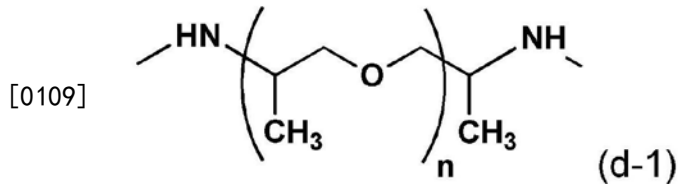
[0104] (式(D)中, $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 各自独立地为碳原子数为1以上且6以下的链状脂族基团, $n$ 为1以上且20以下的整数,在 $n$ 为2以上的整数的情况下,多个 $\text{R}^4$ 可以相同也可不同。)

[0105] 式(D)中, $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 为碳原子数为1以上且6以下的链状脂族基团。从容易得到机械特性良好的聚酰胺系树脂出发, $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 的碳原子数各自为1以上且6以下,优选为2以上且4以下。

[0106] 作为 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 的优选的具体例子,可列举出亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基和己烷-1,6-二基。

[0107] 这些中,优选乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基和丁烷-1,4-二基,更优选乙烷-1,2-二基和丙烷-1,2-二基。

[0108] 作为单元(d),优选为选自 $n$ 为2以上且20以下的整数且含有丁烷-1,4-二基和丙烷-1,2-二基作为 $\text{R}^4$ 的二氨基单元和由下述式(d-1)表示的二氨基单元中的至少一种:



[0110] (式(d-1)中, n为1以上且8以下的整数, 由式(d-1)表示的二氨基单元的数均分子量为500以下。)

[0111] 从断裂强度、断裂伸长率等机械特性的平衡优异并且容易得到所期望的分子量的聚酰胺系树脂出发, 供给单元(d)的单体的分子量优选为100以上且1000以下。

[0112] 式(D)中的n以供给单元(d)的单体的分子量为所期望的的方式来适当地选择。

[0113] 聚酰胺系树脂中的单元(d)的含量优选为0.1~99.9质量%, 更优选为1~99质量%, 进一步优选为1~97.9质量%, 特别优选为1~30质量%。

[0114] 此外, 聚酰胺系树脂中的单元(c)的摩尔数X与单元(d)的摩尔数Y的比率以X/Y计为9/1~1/9。

[0115] 作为以上说明的各单元的聚酰胺系树脂中的含量, 优选的是: 单元(a)的含量为1~98.8质量%, 单元(b)的含量为1~98.8质量%, 单元(c)的含量为0.1~97.9质量%, 单元(d)的含量为0.1~97.9质量%。

[0116] <其他成分>

[0117] 在以上说明的聚酰胺系树脂中可含有磷化合物。由此, 能够进一步提高包含聚酰胺系树脂的成型体的断裂伸长率、断裂应力。因此, 包含磷化合物的聚酰胺系树脂组合物例如适于医疗用球囊。

[0118] 另外, 如后所述, 在聚酰胺系树脂的制造工序中能够有助于聚合反应的稳定化, 防止起因于氧化的着色。

[0119] 作为这样的磷化合物, 可列举出磷酸、焦磷酸、多磷酸、亚磷酸、次磷酸和它们的碱金属盐、碱土类金属盐等。这些中, 从聚合反应的稳定性的提高、对聚酰胺系树脂赋予耐热稳定性、成型体的力学特性的提高的观点出发, 优选亚磷酸、次磷酸和它们的碱金属盐、碱土类金属盐。

[0120] 就磷化合物的含量而言, 相对于聚酰胺系树脂的质量以磷元素计优选为5质量ppm以上且5000质量ppm以下, 更优选为20质量ppm以上且4000质量ppm以下, 进一步优选为30质量ppm以上且3000质量ppm以下。

[0121] 在聚酰胺系树脂中, 除了上述的磷化合物以外, 在不损害特性的范围内, 可以根据目的配合各种添加剂。具体地说, 可以添加耐热剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、润滑材料、滑动剂、结晶核剂、粘着性赋予剂、脱模剂、增塑剂、颜料、染料、阻燃剂、补强材料、无机填料、微小纤维、X射线不透过剂等。

[0122] 聚酰胺系树脂可以通过以所期望的比率并按照公知的方法使供给上述单元的单体的缩聚而制备。

[0123] 聚酰胺系树脂的熔融粘度(熔体流动速率、MFR)优选在230℃、2.16kgf(21.2N)下为0.1~20g/10分钟。由此, 挤出成型性变得良好。为了使熔融粘度成为这样的范围, 可适当地调整聚合时的反应温度、反应时间、溶液浓度等。

[0124] 聚酰胺系树脂的邵氏D硬度例如优选为50以上, 更优选为60以上, 进一步优选为65

以上。更具体地说,邵氏D硬度优选为50~100,更优选为60~80,进一步优选为65~80。由此获得成型体的柔软性。例如,通过适当地改变供给各单元的单体的组成比,从而能够调整邵氏D硬度。

[0125] 聚酰胺系树脂的数均分子量优选为10000以上且150000以下,更优选为20000以上且100000以下。通过使数均分子量成为这样的范围,从而加工性、机械特性优异。

[0126] 在聚酰胺系树脂中,成型体的拉伸试验中的断裂伸长率例如优选为100%以上,更优选为200%以上,进一步优选为350%以上。更具体地说,断裂伸长率优选为100%以上且600%以下,更优选为200%以上且600%以下,进一步优选为350%以上且600%以下。另外,断裂应力优选为20MPa以上,更优选为30MPa以上,进一步优选为65MPa以上。更具体地说,断裂应力优选为20MPa以上且100MPa以下,更优选为30MPa以上且90MPa以下,进一步优选为65MPa以上且90MPa以下。此外,拉伸试验例如采用后述的方法进行。

[0127] 以上说明的聚酰胺系树脂由于断裂强度、断裂伸长率等机械特性的平衡优异,因此适合用于各种用途中。

[0128] 《聚酰胺系树脂的制造方法》

[0129] 以上说明的聚酰胺系树脂可以通过使供给单元(a)的单体、供给单元(b)的单体、供给单元(c)的单体和供给单元(d)的单体反应而制造。

[0130] 作为反应方法,可列举出将供给单元(a)的单体、供给单元(b)的单体、供给单元(c)的单体、供给单元(d)的单体同时混合来使其反应的方法;在使供给单元(a)的单体和供给单元(b)的单体反应后添加其余的单体来使其反应的方法等。

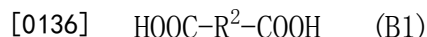
[0131] 上述的反应方法中,从使聚酰胺系树脂以具有所期望的硬链段和软链段的嵌段共聚物的形式有效率地合成的观点出发,优选包含下述工序的方法:(i)将供给单元(a)的单体和供给单元(b)的单体混合并使其反应而得到预聚物的工序(以下称为“工序(i)”)和在工序(i)中得到的预聚物中混合供给单元(c)的单体和供给单元(d)的单体并使其反应的工序(以下称为“工序(ii)”)。

[0132] 即,以上说明的聚酰胺系树脂优选采用如下方法制造,该方法包含下述工序:

[0133] (i)使由下述式(A1)表示的氨基酸(a1)或其酰胺形成性衍生物与由下述式(B1)表示的二羧酸(b1)或其酰胺形成性衍生物反应而得到预聚物:

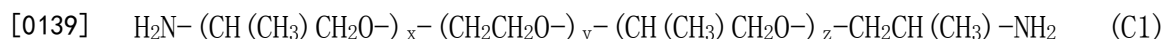


[0135] (式(A1)中, $R^1$ 独立地为碳原子数为6以上且18以下的直链状饱和烃基, $m$ 为0以上且100以下的整数,在 $m$ 为1以上的整数的情况下,多个 $R^1$ 可以相同也可不同。),

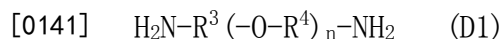


[0137] (式(B1)中, $R^2$ 为单键或碳原子数为1以上且20以下的直链状饱和烃基。)

[0138] (ii)使预聚物与由下述式(C1)表示的二胺(c1)和由下述式(D1)表示的结构与二胺(c1)不同的二胺(d1)反应而生成聚酰胺系树脂。



[0140] (式(C1)中, $x+z$ 为1以上的整数, $y$ 为1以上且20以下的整数, $R^3$ 和 $R^4$ 各自独立地为碳原子数为1以上且6以下的链状脂族基团。)



[0142] (式(D1)中, $R^3$ 和 $R^4$ 各自独立地为碳原子数为1以上且6以下的链状脂族基团, $n$ 为1

以上且20以下的整数,在n为2以上的整数的情况下,多个R<sup>4</sup>可以相同也可不同。)

[0143] 氨基酸(a1)或其酰胺形成性衍生物为供给上述单元(a)的单体。

[0144] 二羧酸(b1)或其酰胺形成性衍生物为供给上述单元(b)的单体。

[0145] 二胺(c1)为供给上述单元(c)的单体。

[0146] 二胺(d1)为供给上述单元(d)的单体。

[0147] 此外,酰胺形成性衍生物例如可列举出酰基卤和内酰胺。作为酰基卤,例如为酰基氯、酰基溴,优选酰基氯。

[0148] 在合成聚酰胺系树脂时,适当调整各单体的使用量以使各单元的含量分别为所期望的值。

[0149] 在制造聚酰胺系树脂时,优选的是使可成为破坏氨基与羧酸基的等摩尔性的主要因素的单体的添加为不使所期望的物性降低的程度。

[0150] 在聚酰胺系树脂的制造方法中,工序(i)和(ii)中的单体的缩聚反应能够在溶剂中进行或者不使用溶剂而在无溶剂的状态下进行。从不需精制等、容易简便地得到目标的聚酰胺系树脂的方面考虑,优选不使用溶剂而在无溶剂下使其反应。这样的无溶剂下的反应可以采用熔融混炼法来进行。

[0151] 因此,工序(i)中合成预聚物时或者工序(ii)中合成聚酰胺系树脂时,优选采用熔融混炼法使单体反应。

[0152] 在聚酰胺系树脂的制造方法中,作为缩聚反应,能够采用常压熔融缩聚反应或减压熔融缩聚反应、或者其组合。在减压熔融缩聚的情况下,从聚合反应性的方面考虑,优选在氮气气氛中使反应容器内的压力为0.1~0.01(MPa)。这些熔融缩聚反应能够在无溶剂的状态下采用熔融混炼法进行。

[0153] 在聚酰胺系树脂的制造方法中的工序(i)和工序(ii)中使单体反应的温度只要是能发生缩聚反应就行,并无特别限制,从反应速度与热分解的抑制的平衡出发,优选在160~300℃、更优选在200~280℃下进行。此外,工序(i)和(ii)的反应温度可以相同也可不同。

[0154] 从分子量的高分子量化、着色的抑制等的观点出发,聚酰胺系树脂的制造方法中的工序(i)和(ii)的缩聚反应时间优选为3~10小时。此外,工序(i)和(ii)的缩聚反应时间可以相同也可不同。

[0155] 聚酰胺系树脂的制造方法可以为分批式,也可以为连续式。例如可以是使用了间歇式反应釜等的分批式,也可以是将一槽式或多槽式的连续反应装置、管状连续反应装置等单独使用或组合使用的连续式。

[0156] 在聚酰胺系树脂的制造中,根据需要可以使用磷化合物作为催化剂。作为这样的磷化合物,例如可列举出磷酸、焦磷酸、多磷酸、亚磷酸、次磷酸和它们的碱金属盐、碱土类金属盐等。其中,从聚合反应的稳定性的提高、对聚酰胺系树脂赋予耐热稳定性、成型体的力学的特性的提高的观点出发,优选使用亚磷酸、次磷酸和它们的碱金属盐、碱土类金属盐等无机磷化合物。

[0157] 就这样的磷化合物的进料时的重量而言,在工序(i)和工序(ii)中的至少一者中,相对于单体的合计重量,优选为10质量ppm以上且10000质量ppm以下,更优选为100质量ppm以上且5000质量ppm以下。

[0158] 此外,由于反应中产生的副产物,有时将磷化合物排出到反应系外,因此进料重量与聚酰胺系树脂中的磷元素含量可不同。所得到的聚酰胺系树脂中的磷元素量而言,优选以达到5质量ppm以上且5000质量ppm以下的量含有,更优选为20质量ppm以上且4000质量ppm以下,进一步优选为30质量ppm以上且3000质量ppm以下。

[0159] 工序(ii)中使各成分反应后,例如将熔融状态的聚合物以绳状抽出并冷却,根据需要可以粒料等的形式得到。

[0160] 《成型体》

[0161] 如上所述,上述聚酰胺系树脂的断裂强度、断裂伸长率等机械特性的平衡优异。因此,由聚酰胺系树脂或者在聚酰胺系树脂中配合了各种添加剂而成的聚酰胺系树脂制成的成型体适合用于各种用途中。

[0162] 对成型体的形状并无特别限定。聚酰胺系树脂和聚酰胺系树脂组合物通过公知的各种成型方法、纺丝法、布帛制造方法等而被加工为各种形态的成型品。作为成型方法,例如可应用挤出成型、吹塑成型、注射成型等。

[0163] 作为优选的成型体的形状,可列举出膜、片材、管、粉末、纤维、织物、无纺布或导管用球囊等。

[0164] 聚酰胺系树脂和聚酰胺系树脂组合物由于断裂强度、断裂伸长率优异,因此作为由聚酰胺系树脂和聚酰胺系树脂组合物制成的成型体,优选为例如膜、片材或管。

[0165] 在层叠体中包含由聚酰胺系树脂和聚酰胺系树脂组合物制成的膜或片材的情况下,对层叠体也赋予良好的断裂强度、断裂伸长率。

[0166] 因此,也优选包含由聚酰胺系树脂和聚酰胺系树脂组合物制成的膜或片材的层叠体。

[0167] 上述聚酰胺系树脂由于树脂的熔融特性,挤出成型性和牵引成型性优异,吹塑成型性优异,强韧性优异。因此,能够用于各种领域的成型品的制造。例如,能够使用聚酰胺系树脂进行挤出成型,制造管、软管、医疗用管等构件。另外,能够对聚酰胺系树脂进行吹塑成型,制造瓶、容器、导管用球囊等构件。

[0168] 特别地,聚酰胺系树脂适合作为用于医疗设备的医疗用构件的构成材料。作为医疗用构件,例如可列举出导管用球囊、医疗用管、层叠体等。

[0169] 以下对于使用聚酰胺系树脂制作的医疗用构件、以医疗用构件为导管用球囊的情形为例进行说明,但用作医疗用构件的成型体并不限于此。

[0170] 导管用球囊(以下简称为“球囊”)可以通过首先使用聚酰胺系树脂制造管(以下有时称为“型坯”)、接下来对得到的型坯进一步进行加工而制造。

[0171] 作为使用聚酰胺系树脂制造型坯的方法,可以使用一般的公知的成型方法。例如可列举出挤出成型、注射成型、熔融纺丝成型等。就型坯的形状而言,一般地具有直径在长轴方向上恒定的圆筒形状。

[0172] 作为由型坯制造球囊的方法,可以使用一般的公知成型方法。例如,可以采用玻璃吹制法、模具吹制法等吹塑成型、真空成型等进行双轴拉伸成型,制作所期望的形状的球囊。成型温度一般为95~165℃。

[0173] 由型坯到球囊的内径扩张率优选为400%以上且900%以下,更优选为500%以上且800%以下。此外,本发明中的内径扩张率是用下述式计算的值。

[0174] 内径扩张率(%) = (成型时球囊扩张时的内径/型坯内径) × 100

[0175] 对如上所述地得到的球囊进行外观检查等,只有检查合格的产品能够用作球囊导管等医疗设备的医疗用构件。通过外观检查,将在球囊的表面观察到菱型的损伤、鱼眼、裂纹的产品视为不良品。

[0176] 如上所述,聚酰胺系树脂由于断裂伸长率、断裂强度等力学特性的平衡优异,因此除了医疗设备用构件以外,当然也能够在食品等的包装材料、电气/机械精密设备用构件、汽车用构件等各种用途中使用。

[0177] 实施例

[0178] 以下,为了使本发明更为清楚,举出具体的实施例进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0179] 以下,关于实施例和比较例的聚酰胺系树脂的评价,对拉伸试验的方法和邵氏D硬度的测定方法进行说明。

[0180] (拉伸试验)

[0181] 拉伸试验使用了按照ASTM-D638 (TYPE5)的试验片。试验片以下述方式来制作:使用小型压机(东洋精机制作所株式会社制造、制品名MP-2FH)将实施例和比较例中得到的聚酰胺系树脂的粒料在190℃下进行压制,使其冷却而准备厚度为1mm的膜,采用上述规格的冲切刀具进行冲切。而且,试验片的干燥处理设定为80℃、4小时。拉伸试验以速度为200mm/分钟进行。

[0182] (邵氏D硬度的测定)

[0183] 邵氏D硬度的测定是按照ASTM-D2240,使用厚为6mm的片材,在23℃的恒温室中实施。厚为6mm的片材是使用实施例和比较例的聚酰胺系树脂的粒料、采用上述压机来制作的。作为测定装置,使用了高分子计器株式会社制橡胶硬度计载荷检查器D型。

[0184] [实施例1]

[0185] 在具备搅拌机、温度计、压力计、氮气导入口、缩合水排水口的容积为3L的反应容器中装入12-氨基十二酸1200g和次磷酸0.6g。将容器内充分地进行氮置换后,为了使单体熔融,用1小时升温到280℃,进行聚合反应直至数均分子量成为5000,得到了成为硬链段的氨基酸(a1)。

[0186] 接下来,在反应容器中加入了与氨基酸(a1)的末端胺基的摩尔量等摩尔(0.24mol、35g)的作为二羧酸(b1)的己二酸。在220℃下使氨基酸(a1)与二羧酸(b1)反应1小时,得到了预聚物(工序(i))。

[0187] 在反应容器中装入作为二胺(c1)的聚醚二胺(由下述式(2)表示的二胺。式(2)中 $y=9, x+z=3.6$ 。亨斯迈公司制造的JEFFAMINE ED600) 72g(约0.12mol)和作为二胺(d1)的聚亚丙基醚二胺(氧化亚丙基单元的平均重复数:2.5、亨斯迈公司制造的JEFFAMINE D230) 27.6g(约0.12mol)。使预聚物、二胺(c1)和二胺(d1)在260℃下缩聚4小时,得到了聚酰胺系树脂(工序(ii))。

[0188] 
$$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_z-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2 \quad (2)$$

[0189] 聚合结束后,停止搅拌,从取出口将熔融状态的无色透明的聚酰胺系树脂以绳状抽出,水冷后,进行造粒,得到了约1kg的粒料。

[0190] 另外,使用得到的粒料,按照上述方法进行了拉伸试验和邵氏D硬度的测定。将它

们的评价结果示于表1中。

[0191] [实施例2]

[0192] 在具备搅拌机、温度计、压力计、氮气导入口、缩合水排水口的容积为3L的反应容器中装入12-氨基十二酸1200g和次磷酸0.6g。将容器内充分地进行氮置换后,为了使单体熔融,用1小时升温到280℃,进行聚合反应直至数均分子量成为5200,得到了成为硬链段的氨基羧酸(a1)。

[0193] 接下来,在反应容器中加入了与氨基羧酸(a1)的末端胺基的摩尔量等摩尔(0.24mol、35g)的作为二羧酸(b1)的己二酸。在220℃下使氨基羧酸(a1)与二羧酸(b1)反应1小时,得到了预聚物(工序(i))。

[0194] 在反应容器中装入作为二胺(c1)的聚醚二胺(亨斯迈公司制造的JEFFAMINE ED600)72g(约0.12mol)和作为二胺(d1)的聚亚丙基醚二胺(氧化亚丙基单元的平均重复数:6.1、亨斯迈公司制造的JEFFAMINE D400)48g(约0.12mol)。使预聚物、二胺(c1)和二胺(d1)在260℃下缩聚4小时,得到了聚酰胺系树脂(工序(ii))。

[0195] 聚合结束后,停止搅拌,从取出口将熔融状态的无色透明的聚酰胺系树脂以绳状抽出,水冷后,进行造粒,得到了约1kg的粒料。

[0196] 另外,使用得到的粒料,按照上述方法进行了拉伸试验和邵氏D硬度的测定。将它们的评价结果示于表1中。

[0197] [实施例3]

[0198] 在具备搅拌机、温度计、压力计、氮气导入口、缩合水排水口的容积为3L的反应容器中装入12-氨基十二酸1200g和次磷酸0.6g。将容器内充分地进行氮置换后,为了使单体熔融,用1小时升温到280℃,进行聚合反应直至数均分子量成为5400,得到了成为硬链段的氨基羧酸(a1)。

[0199] 接下来,在反应容器中加入了与氨基羧酸(a1)的末端胺基的摩尔量等摩尔(0.24mol、35g)的作为二羧酸(b1)的己二酸,使氨基羧酸(a1)与二羧酸(b1)在220℃下反应1小时,得到了预聚物(工序(i))。

[0200] 在反应容器中装入作为二胺(c1)的聚醚二胺(亨斯迈公司制造的JEFFAMINE ED600)72g(约0.12mol)和作为二胺(d1)的包含氧化四亚甲基重复单元和氧化亚丙基重复单元的聚醚二胺(数均分子量约148、亨斯迈公司制造的JEFFAMINE EDR148)17.76g(约0.12mol)。使预聚物、二胺(c1)和二胺(d1)在260℃下缩聚4小时,得到了聚酰胺系树脂(工序(ii))。

[0201] 聚合结束后,停止搅拌,从取出口将熔融状态的无色透明的聚酰胺系树脂以绳状抽出,水冷后,进行造粒,得到了约1kg的粒料。

[0202] 另外,使用得到的粒料,按照上述方法进行了拉伸试验和邵氏D硬度的测定。将它们的评价结果示于表1中。

[0203] [比较例1]

[0204] 在具备搅拌机、温度计、压力计、氮气导入口、缩合水排水口的容积为3L的反应容器中装入12-氨基十二酸1200g和次磷酸0.6g。将容器内充分地进行氮置换后,为了使单体熔融,用1小时升温到280℃,进行聚合反应直至数均分子量成为5100,得到了成为硬链段的氨基羧酸(a1)。

[0205] 接下来,在反应容器中加入了与氨基酸(a1)的末端胺基的摩尔量等摩尔(0.24mol、35g)的作为二羧酸(b1)的己二酸。使氨基酸(a1)与二羧酸(b1)在220℃下反应1小时,得到了预聚物(工序(i))。

[0206] 在反应容器中装入作为二胺(d1)的聚亚丙基醚二胺(亨斯迈公司制造的JEFFAMINE D230)55.2g(约0.24mol)。使预聚物和二胺(d1)在260℃下缩聚4小时,得到了聚酰胺系树脂(工序(ii))。

[0207] 聚合结束后,停止搅拌,从取出口将熔融状态的无色透明的聚酰胺系树脂以绳状抽出,水冷后,进行造粒,得到了约1kg的粒料。

[0208] 另外,使用得到的粒料,按照上述方法进行了拉伸试验和邵氏D硬度的测定。将它们的评价结果示于表1中。

[0209] [比较例2]

[0210] 在具备搅拌机、温度计、压力计、氮气导入口、缩合水排水口的容积为3L的反应容器中装入12-氨基十二酸1200g和次磷酸0.6g。将容器内充分地进行氮置换后,为了使单体熔融,用1小时升温到280℃,进行聚合反应直至数均分子量成为4900,得到了成为硬链段的氨基酸(a1)。

[0211] 接下来,在反应容器中加入了与氨基酸(a1)的末端胺基的摩尔量等摩尔(0.24mol、35g)的作为二羧酸(b1)的己二酸。使氨基酸(a1)与二羧酸(b1)在220℃下反应1小时,得到了预聚物(工序(i))。

[0212] 在反应容器中装入作为二胺(d1)的聚亚丙基醚二胺(亨斯迈公司制造的JEFFAMINE D400)96g(约0.24mol)。使预聚物和二胺(d1)在260℃下缩聚4小时,得到了聚酰胺系树脂(工序(ii))。

[0213] 聚合结束后,停止搅拌,从取出口将熔融状态的无色透明的聚酰胺系树脂以绳状抽出,水冷后,进行造粒,得到了约1kg的粒料。

[0214] 另外,使用得到的粒料,按照上述方法进行了拉伸试验和邵氏D硬度的测定。将它们的评价结果示于表1中。

[0215] [比较例3]

[0216] 在具备搅拌机、温度计、压力计、氮气导入口、缩合水排水口的容积为3L的反应容器中装入12-氨基十二酸1200g和次磷酸0.6g。将容器内充分地进行氮置换后,为了使单体熔融,用1小时升温到280℃,进行聚合反应直至数均分子量成为4900,得到了成为硬链段的氨基酸(a1)。

[0217] 接下来,在反应容器中加入了与氨基酸(a1)的末端胺基的摩尔量等摩尔(0.24mol、35g)的作为二羧酸(b1)的己二酸。使氨基酸(a1)与二羧酸(b1)在220℃下反应1小时,得到了预聚物(工序(i))。

[0218] 在反应容器中装入作为二胺(c1)的聚醚二胺(亨斯迈公司制造的JEFFAMINE ED600)144g(约0.24mol)。使预聚物和二胺(c1)在260℃下缩聚4小时,得到了聚酰胺系树脂(工序(ii))。

[0219] 聚合结束后,停止搅拌,从取出口将熔融状态的无色透明的聚酰胺系树脂以绳状抽出,水冷后,进行造粒,得到了约1kg的粒料。

[0220] 另外,使用得到的粒料,按照上述方法进行了拉伸试验和邵氏D硬度的测定。将它



们的评价结果示于表1中。

[0221] [比较例4]

[0222] 在具备搅拌机、温度计、压力计、氮气导入口、缩合水排水口的容积为3L的反应容器中装入12-氨基十二酸1200g和次磷酸0.6g。将容器内充分地进行氮置换后,为了使单体熔融,用1小时升温到280℃,进行聚合反应直至数均分子量成为4900,得到了成为硬链段的氨基羧酸(a1)。

[0223] 接下来,在反应容器中加入了与氨基羧酸(a1)的末端胺基的摩尔量等摩尔(0.24mol、35g)的作为二羧酸(b1)的己二酸。在220℃下使氨基羧酸(a1)与二羧酸(b1)反应1小时,得到了预聚物(工序(i))。

[0224] 在反应容器中装入作为二胺(d1)的包含氧化四亚甲基重复单元和氧化亚丙基重复单元的聚醚二胺(亨斯迈公司制造的JEFFAMINE THF100)240g(约0.24mol)。使预聚物和二胺(d1)在260℃下缩聚4小时,得到了聚酰胺系树脂(工序(ii))。

[0225] 聚合结束后,停止搅拌,从取出口将熔融状态的无色透明的聚酰胺系树脂以绳状抽出,水冷后,进行造粒,得到了约1kg的粒料。

[0226] 另外,使用得到的粒料,按照上述方法进行了拉伸试验和邵氏D硬度的测定。将它们的评价结果示于表1中。

[0227] 表1

[0228]

	断裂伸长率 (%)	断裂强度 (MPa)	邵氏 D 硬度
实施例 1	370	75	69
实施例 2	420	69	67
实施例 3	380	75	69
比较例 1	270	60	74
比较例 2	320	71	73
比较例 3	382	60	68
比较例 4	322	56	64

[0229] 根据表1,可知:将各自为规定结构的氨基羧酸(a1)、二羧酸(b1)、二胺(c1)和二胺(d1)缩聚而得到的包含各自为规定结构的单元(a)、单元(b)、单元(c)和单元(d)的实施例的聚酰胺系树脂与只含单元(c)和单元(d)中的任一者的比较例的聚酰胺系树脂相比,断裂伸长率、断裂强度优异。

[0230] 该实施例的聚酰胺系树脂能够特别适合用于医疗用的管、球囊的制造。