

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-235225

(P2009-235225A)

(43) 公開日 平成21年10月15日(2009. 10. 15)

(51) Int.Cl.
C08G 69/28 (2006.01)

F I
C O 8 G 69/28

テーマコード (参考)
4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-82611 (P2008-82611)
(22) 出願日 平成20年3月27日 (2008. 3. 27)

(71) 出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96
(72) 発明者 奥下 洋司
山口県宇部市大字小串1978番地の96
宇部興産株式会社高分子研究所内
(72) 発明者 倉知 幸一郎
山口県宇部市大字小串1978番地の96
宇部興産株式会社高分子研究所内
(72) 発明者 下川 雅人
山口県宇部市大字小串1978番地の96
宇部興産株式会社高分子研究所内
(72) 発明者 田中 章一
山口県宇部市大字小串1978番地の96
宇部興産株式会社高分子研究所内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂

(57) 【要約】

【課題】従来のポリアミド92と比較して十分な高分子量化が達成され、融点と熱分解温度の差から見積もられる成形可能温度幅が広く、熔融成形性に優れ、さらに、脂肪族直鎖ポリオキサミド樹脂に見られる低吸水性を損なうことなく、従来の脂肪族ポリアミド樹脂に比較して、低エタノール吸収性、耐薬品性、耐加水分解性などにも優れたポリアミド樹脂を提供すること。

【解決手段】ジカルボン酸成分が蔞酸からなり、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンからなり、かつ、前記2-メチル-1,8-オクタンジアミンのモル数は、前記1,9-ノナンジアミンのモル数以上であり、前記ジカルボン酸成分と前記ジアミン成分とを縮合させて得られるポリアミド樹脂。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ジカルボン酸成分が蔞酸からなり、ジアミン成分が 1, 9 - ノナンジアミン及び 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンからなり、かつ、前記 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル数は、前記 1, 9 - ノナンジアミンのモル数以上であり、前記ジカルボン酸成分と前記ジアミン成分とを縮合させて得られるポリアミド樹脂。

【請求項 2】

96%硫酸水溶液を溶媒とし、濃度が 1.0 g/dl のポリアミド樹脂溶液の 96%硫酸水溶液との相対粘度 (η_r) が、25 において、1.8 ~ 6.0 である請求項 1 に記載のポリアミド樹脂。

10

【請求項 3】

窒素雰囲気下にて 10 / 分の昇温速度で測定した熱重量分析における 1%重量減少温度と、窒素雰囲気下にて 10 / 分の昇温速度で測定した示差走査熱量法により測定した融点との温度差が 50 以上である請求項 1 又は 2 に記載のポリアミド樹脂。

【請求項 4】

ジカルボン酸成分とジアミン成分とを縮合させて得られるポリアミド樹脂の製造方法であって、前記ジカルボン酸成分が蔞酸からなり、前記ジアミン成分は 1, 9 - ノナンジアミン及び 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンからなり、かつ、前記 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル数は、前記 1, 9 - ノナンジアミンのモル数以上であることを特徴とするポリアミド樹脂の製造方法。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂を成形してなる成形品。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂を成形してなるエタノール含有燃料用部品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規なポリアミド樹脂に関する。詳しくは、ジカルボン酸成分が蔞酸であるポリアミド樹脂であって、成形可能温度幅が広く、成形加工性に優れ、かつ低吸水性、低エタノール吸収性、耐薬品性、耐加水分解性などにも優れたポリアミド樹脂に関するものである。

30

【背景技術】**【0002】**

ナイロン 6、ナイロン 66 などに代表される結晶性ポリアミドは、その優れた特性と溶融成形の容易さから、衣料用、産業資材用繊維、あるいは汎用のエンジニアリングプラスチックとして広く用いられているが、一方では吸水による物性変化、酸、高温のアルコール、熱水中での劣化などの問題点も指摘されており、より寸法安定性、耐薬品性に優れたポリアミドへの要求が高まっている。

【0003】

一方、ジカルボン酸成分として蔞酸を用いるポリアミド樹脂はポリオキサミド樹脂と呼ばれ、同じアミノ基濃度の他のポリアミド樹脂と比較して融点が高いこと、吸水率が低いことが知られ（特許文献 1）、吸水による物性変化が問題となっていた従来のポリアミドが使用困難な分野での活用が期待される。

40

【0004】

これまでに、ジアミン成分として種々の脂肪族直鎖ジアミンを用いたポリオキサミド樹脂が提案されている。しかしながら、例えば、ジアミン成分として 1, 6 - ヘキサンジアミンを用いたポリオキサミド樹脂は融点（約 320 ）が熱分解温度（窒素中の 1%重量減少温度；約 310 ）より高いために（非特許文献 1）、溶融重合、溶融成形が困難であり実用に耐えうるものではなかった。

50

【 0 0 0 5 】

ジアミン成分が 1, 9 - ノナンジアミンであるポリオキサミド樹脂（以後、P A 9 2 と略称する）については、L. Francoらが蔭酸源として蔭酸ジエチルを用いた場合の製造法とその結晶構造を開示している（非特許文献 2）。ここで得られる P A 9 2 は固有粘度が 0.97 d L / g、融点が 246 のポリマーであるが、強靱な成形体が成形出来ない程度の低分子量体しか得られていない。また、特表平 5 - 506466 号公報には、ジカルボン酸エステルとして蔭酸ジブチルを用いた場合について、固有粘度が 0.99 d L / g、融点が 248 の P A 9 2 を製造したことが示されている（特許文献 2）。この場合も強靱な成形体が成形出来ない程度の低分子量体しか得られていないという問題点がある。

先行文献においてはジアミン成分として 1, 9 - ノナンジアミン及び 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンの 2 種のジアミンを特定の比率で用いたポリオキサミド樹脂の具体的な開示はない。

【非特許文献 1】S. W. Shalaby., J. Polym. Sci., 11, 1(1973)

【非特許文献 2】L. Franco et al., Macromolecules., 31, 3912(1988)

【特許文献 1】特開 2006 - 57033

【特許文献 2】特表平 5 - 506466

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明が解決しようとする課題は、従来の P A 9 2 と比較して十分な高分子量化が達成され、融点と熱分解温度の差から見積もられる成形可能温度幅が広く、熔融成形性に優れ、さらに、脂肪族直鎖ポリオキサミド樹脂に見られる低吸水性を損なうことなく、従来の脂肪族ポリアミド樹脂に比較して、低エタノール吸収性、耐薬品性、耐加水分解性などに優れたポリアミド樹脂を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、蔭酸源として蔭酸ジエチルを用い、ジアミン成分が 1, 9 - ノナンジアミン及び 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンからなり、かつ 1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル比が 6 : 94 ~ 50 : 50 である混合物を用いることにより、高分子量で、融点と熱分解温度の差が大きく熔融成形性に優れ、さらに直鎖ポリオキサミド樹脂に見られる低吸水性を損なうことなく、従来のポリアミドに比較して低エタノール吸収性、耐薬品性ならびに耐加水分解性に優れたポリアミド樹脂が得られることを見出し、本発明を完成した。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明のポリアミド樹脂は、熔融重合による高分子量化が可能であり、成形可能温度幅が 90 以上と広く、熔融成形性に優れ、さらに低吸水性、低エタノール吸収性、耐薬品性、耐加水分解性にも優れており、例えば燃料チューブ、エアチューブ、燃料補助タンク、ペーパーキャニスタ、クイックコネクタ、ファン、クリップ、ファスナー、エンジンカバー、ラジエータータンク、エアダクトホース、アームレスト、ギアなどの自動車部材に使用できる。また、従来ポリアミド成形物が用いられてきた各種成形品、シート、フィルム、パイプ、チューブ、モノフィラメント、繊維、容器等として、自動車部材、コンピューター及び関連機器、光学機器部材、電気・電子機器、情報・通信機器、精密機器、土木・建築用品、医療用品、家庭用品などの成形材料として広範に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

(1) ポリアミド樹脂の構成成分

本発明のポリアミドは、ジカルボン酸成分が蔭酸であり、ジアミン成分が 1, 9 - ノナンジアミン及び 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンからなり、かつ 1, 9 - ノナンジ

10

20

30

40

50

アミンと2-メチル-1,8-オクタジアミンのモル比が6:94~50:50あるジアミン混合物であるポリアミド樹脂である。

【0010】

本発明のポリアミドの製造に用いられる脂肪酸源としては、脂肪酸ジエステルが用いられ、これら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く、脂肪酸ジメチル、脂肪酸ジエチル、脂肪酸ジ*n*-（または*i*-）プロピル、脂肪酸ジ*n*-（または*i*-、または*t*-）ブチル等の脂肪族1価アルコールの脂肪酸ジエステル、脂肪酸ジシクロヘキシル等の脂環式アルコールの脂肪酸ジエステル、脂肪酸ジフェニル等の芳香族アルコールの脂肪酸ジエステル等が挙げられる。

【0011】

上記の脂肪酸ジエステルの中でも炭素原子数が3を超える脂肪族1価アルコールの脂肪酸ジエステル、脂環式アルコールの脂肪酸ジエステル、芳香族アルコールの脂肪酸ジエステルが好ましく、その中でも脂肪酸ジブチル及び脂肪酸ジフェニルが特に好ましい。

【0012】

ジアミン成分としては1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジアミンの混合物を用いる。さらに、1,9-ノナンジアミン成分と2-メチル-1,8-オクタジアミン成分のモル比は、6:94~50:50モル%であり、好ましくは6:94~40:60モル%、より好ましくは6:94~30:70モル%である。1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタジアミンを上記の特定量共重合することにより、成形可能温度幅が広く、溶融成形性に優れ、かつ低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性などにも優れたポリアミドが得られる。

【0013】

(2)ポリアミド樹脂の製造

本発明のポリアミド樹脂は、ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。本発明者らの研究によれば、ジアミン及び脂肪酸ジエステルをバッチ式又は連続式で重縮合反応させることにより得ることができる。具体的には、以下の操作で示されるような、(i)前重縮合工程、(ii)後重縮合工程の順で行うのが好ましい。

【0014】

(i)前重縮合工程：まず反応器内を窒素置換した後、ジアミン（ジアミン成分）及び脂肪酸ジエステル（脂肪酸源）を混合する。混合する場合にジアミン及び脂肪酸ジエステルが共に可溶性溶媒を用いても良い。ジアミン成分及び脂肪酸源が共に可溶性溶媒としては、特に制限されないが、トルエン、キシレン、トリクロロベンゼン、フェノール、トリフルオロエタノールなどを用いることができ、特にトルエンを好ましく用いることができる。例えば、ジアミンを溶解したトルエン溶液を50に加熱した後、これに対して脂肪酸ジエステルを加える。このとき、脂肪酸ジエステルと上記ジアミンの仕込み比は、脂肪酸ジエステル/上記ジアミンで、0.8~1.5（モル比）、好ましくは0.91~1.1（モル比）、更に好ましくは0.99~1.01（モル比）である。

【0015】

このように仕込んだ反応器内を攪拌及び/又は窒素バブリングしながら、常圧下で昇温する。反応温度は、最終到達温度が80~150、好ましくは100~140の範囲になるように制御するのが好ましい。最終到達温度での反応時間は3時間~6時間である。

【0016】

(ii)後重縮合工程：更に高分子量化を図るために、前重縮合工程で生成した重合物を常圧下において反応器内で徐々に昇温する。昇温過程において前重縮合工程の最終到達温度、すなわち80~150から、最終的に220以上300以下、好ましくは230以上280以下、更に好ましくは240以上270以下の温度範囲にまで到達させる。昇温時間を含めて1~8時間、好ましくは2~6時間保持して反応を行うことが好ましい。さらに後重合工程において、必要に応じて減圧下での重合を行うこともできる

10

20

30

40

50

。減圧重合を行う場合の好ましい最終到達圧力は0.1MPa未満～13.3Paである。

【0017】

(3) ポリアミド樹脂の性状及び物性

本発明から得られるポリアミド樹脂の分子量に特別の制限はないが、ポリアミド樹脂濃度が1.0g/dlの96%濃硫酸溶液を用い、25℃で測定した相対粘度 η_{sp}/c が1.8～6.0の範囲内である。好ましくは2.0～5.5であり、2.5～4.5が特に好ましい。 η_{sp}/c が1.8より低いと成形物が脆くなり物性が低下する。一方、 η_{sp}/c が6.0より高いと溶融粘度が高くなり、成形加工性が悪くなる。

【0018】

本発明のポリアミド樹脂は、カルボン酸成分として蔞酸を用い、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジアミンを共重合することで、蔞酸と1,9-ノナンジアミンからなるポリアミドと比べて、上記相対粘度を増加させること、すなわち分子量を増加させることが可能である。また、実質的な熱分解の指標である1%重量減少温度(以下、 T_d と略す)と融点(以下、 T_m と略す)の差($T_d - T_m$)で表される成形可能温度範囲が、蔞酸と1,9-ノナンジアミンからなるポリアミドと比べて拡大し、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上であることができ、さらには90℃以上も可能である。本発明のポリアミド樹脂は、 T_d が好ましくは300℃以上、さらに好ましくは320℃以上であり、高い耐熱性を有することを特徴とする。

【0019】

(4) ポリアミド樹脂に配合できる成分

本発明により得られるポリアミド樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で他のジカルボン酸成分を混合する事が出来る。蔞酸以外の他のジカルボン酸成分としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸、また、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、さらにテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、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、ジ安息香酸、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、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などを単独で、あるいはこれらの任意の混合物を重縮合反応時に添加することもできる。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を溶融成形が可能な範囲内で用いることもできる。

【0020】

また、本発明から得られるポリアミド樹脂には本発明の効果を損なわない範囲で、他のジアミン成分を混合する事が出来る。1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタジアミン以外の他のジアミン成分としては、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、1,6-ヘキサジアミン、1,8-オクタジアミン、1,10-デカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジアミン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン、さらにシクロヘキサジアミン、メチルシクロヘキサジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン、さらにp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、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を単独で、あるいはこれらの任意の混合物を重縮合反応時に添加することもできる。

【0021】

10

20

30

40

50

また、本発明には本発明の効果を損なわない範囲で、他のポリオキサミドや、芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミド、脂環式ポリアミドなどポリアミド類を混合することが可能である。更に、ポリアミド以外の熱可塑性ポリマー、エラストマー、フィラーや、補強繊維、各種添加剤を同様に配合することができる。

【0022】

さらに、本発明により得られるポリアミド樹脂には必要に応じて、銅化合物などの安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、ガラス繊維、可塑剤、潤滑剤などを重縮合反応時、またはその後に添加することもできる。

【0023】

(5) ポリアミド樹脂の成形加工

本発明により得られるポリアミド樹脂の成形方法としては、射出、押出、中空、プレス、ロール、発泡、真空・圧空、延伸などポリアミドに適用できる公知の成形加工法はすべて可能であり、これらの成形法によってフィルム、シート、成形品、繊維などに加工することができる。

【0024】

(6) ポリアミド成形物の用途

本発明によって得られるポリアミドの成形物は、従来ポリアミド成形物が用いられてきた各種成形品、シート、フィルム、パイプ、チューブ、モノフィラメント、繊維、容器等として自動車部材、コンピューター及び関連機器、光学機器部材、電気・電子機器、情報・通信機器、精密機器、土木・建築用品、医療用品、家庭用品など広範な用途に使用できる。

【実施例】

【0025】

[物性測定、成形、評価方法]

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例中の相対粘度、融点、結晶化温度、1%重量減少温度、溶融粘度及び飽和吸水率の測定、耐薬品性、耐加水分解性の評価、フィルム成形及び引張強度、引張伸び、曲げ強度、曲げ弾性率、耐衝撃強度、熱変形温度の測定は以下の方法により行った。

【0026】

(1) 相対粘度 (r)

r はポリアミドの96%硫酸溶液(濃度: 1.0 g/dl)を使用してオストワルド型粘度計を用いて25 で測定した。

【0027】

(2) 融点 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c)

T_m 及び T_c は、PerkinElmer社製PYRIS Diamond DSCを用いて窒素雰囲気下で測定した。30 から270 まで10 /分の速度で昇温し(昇温ファーストランと呼ぶ)、270 で3分保持したのち、-100 まで10 /分の速度で降温し(降温ファーストランと呼ぶ)、次に270 まで10 /分の速度で昇温した(昇温セカンドランと呼ぶ)。得られたDSCチャートから降温ファーストランの発熱ピーク温度を T_c 、昇温セカンドランの吸熱ピーク温度を T_m とした。

【0028】

(3) 1%重量減少温度 (T_d)

T_d は島津製作所社製THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER TGA-50を用い、熱重量分析(TGA)により測定した。20ml/分の窒素気流下室から500 まで10 /分の昇温速度で昇温し、 T_d を測定した。

【0029】

(4) フィルム成形

東邦マシナリー社製真空プレス機TMB-10を用いてフィルム成形を行った。500

10

20

30

40

50

~ 700 Pa の減圧雰囲気下 260 で 5 分間加熱溶融させた後、5 MPa で 1 分間プレスを行いフィルム成形した。次に減圧雰囲気を常圧まで戻したのち室温 5 MPa で 1 分間冷却結晶化させてフィルムを得た。

【0030】

(5) 飽和吸水率

ポリアミド樹脂を(4)の条件で成形したフィルム(寸法: 20 mm × 10 mm、厚さ 0.25 mm; 重量約 0.05 g)を 23 のイオン交換水に浸漬し、所定時間ごとにフィルムを取り出し、フィルムの重量を測定した。フィルム重量の増加率が 0.2% の範囲で 3 回続いた場合にポリアミド樹脂フィルムへの水分の吸収が飽和に達したと判断して、水に浸漬する前のフィルムの重量 (X g) と飽和に達した時のフィルムの重量 (Y g) から式(1)により飽和吸水率 (%) を算出した。

10

【0031】

【数1】

$$\text{飽和吸水率 (\%)} = \frac{Y - X}{X} \times 100 \quad (1)$$

【0032】

(6) シート成形

東邦マシナリー社製真空プレス機 TMB - 10 を用いて、直径約 50 mm、厚さ約 2 mm の円盤を成形した。500 ~ 700 Pa の減圧雰囲気下 260 で 5 分間加熱溶融させた後、5 MPa で 1 分間プレスを行い成形した。次に減圧雰囲気を常圧まで戻したのち 145、5 MPa で 1 分間冷却結晶化させて試料を得た。

20

【0033】

(7) 飽和エタノール吸収率

ポリアミド樹脂を(6)の条件で成形した円盤状の試料(寸法: 直径約 50 mm、厚さ約 2 mm; 重量約 3.54 g)を 25 の試薬特級エタノールに浸漬し、所定時間ごとに試料を取り出し、重量を測定した。試料重量の増加率が 0.2% の範囲で 3 回続いた場合にポリアミド樹脂へのエタノールの吸収が飽和に達したと判断して、エタノールに浸漬する前の試料の重量 (X g) と飽和に達した時の試料の重量 (Y g) から式(2)により飽和エタノール吸収率 (%) を算出した。

30

【0034】

【数2】

$$\text{飽和エタノール吸収率 (\%)} = \frac{Y - X}{X} \times 100 \quad (2)$$

【0035】

(8) 機械的物性

以下に示す〔1〕~〔3〕の測定は、下記の試験片を樹脂温度 260、金型温度 80 の射出成形により成形し、これを用いて行った。

40

〔1〕 引張試験(引張降伏点強さ及び引張破断伸び): ASTM D638 に記載の Type I の試験片を用いて ASTM D638 に準拠し、23 で測定した。

〔2〕 曲げ試験(曲げ強さ及び曲げ弾性率): 試験片寸法 12.9 mm × 12.7 mm × 3.2 mm の試験片を用いて ASTM D790 に準拠し、23 で測定した。

〔3〕 衝撃強度(アイゾットノッチ付): 試験片寸法 63.5 mm × 12.7 mm × 3.2 mm の試験片を用いて ASTM D256 に準拠し、23 で測定した。

【0036】

50

【実施例 1】

(i) 前重縮合工程：攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、原料投入口を備えた内容積が 500 ml のセパラブルフラスコの内部を純度が 99.9999% の窒素ガスで置換し、脱水済みトルエン 200 ml、1,9-ノナンジアミン 16.1129 g (0.1018 モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン 16.1129 g (0.1018 モル) を仕込んだ。このセパラブルフラスコをオイルバス中に設置して 50 に昇温した後、蓚酸ジブチル 41.1761 g (0.2036 モル) を仕込んだ。次にオイルバスの温度を 130 まで昇温し、還流下、5 時間反応を行った。なお、原料仕込みから反応終了までの全ての操作は 50 ml / 分の窒素気流下で行った。

【0037】

(ii) 後重縮合工程：上記操作によって得られた前重合物を攪拌機、空冷管、窒素導入管を備えた直径約 35 mm のガラス製反応管に仕込み、反応管内を 13.3 Pa 以下の減圧下に保ち、次に常圧まで窒素ガスを導入する操作を 5 回繰り返した後、50 ml / 分の窒素気流下 210 に保った塩浴に移し、直ちに昇温を開始した。1 時間かけて塩浴の温度を 260 とした後、容器内を約 66.5 Pa まで減圧し、さらに 2 時間反応させた。続いて常圧まで窒素ガスを導入したのち、塩浴から取り出し 50 ml / 分の窒素気流下で室温まで冷却してポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであった。

【0038】

【実施例 2】

前重合工程において、1,9-ノナンジアミン 9.6677 g (0.0611 モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン 22.5581 g (0.1425 モル) を仕込んだ以外は実施例 1 と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであった。

【0039】

【実施例 3】

前重合工程において、1,9-ノナンジアミン 1.9335 g (0.122 モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン 30.2923 g (0.1914 モル) を仕込んだ以外は実施例 1 と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであった。

【0040】

【実施例 4】

(i) 前重縮合工程：攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、放圧口、ポリマー取出口、および直径 1/8 インチの SUS 316 製配管によって原料フィードポンプを直結させた原料投入口を備えた 1 L の耐圧容器に、シュウ酸ジブチル 224.12 g (1.1083 モル) を仕込み、耐圧容器内を純度が 99.9999% の窒素ガスで 3.0 MPa に加圧した後、次に常圧まで窒素ガスを放出する操作を 5 回繰り返した後、封圧下、40 において 1,9-ノナンジアミン 10.59 g (0.06687 モル) と 2-メチル-1,8-オクタンジアミン 165.83 g (1.0477 モル) の混合物 (1,9-ノナンジアミンと 2-メチル-1,8-オクタンジアミンのモル比が 6:94) を原料フィードポンプにより流速 200 ml / 分で 1 分間かけて反応容器内に注入した。注入直後の耐圧容器内の温度は 137 まで上昇した。

(ii) 後重縮合工程：その後、40 ml / 分の窒素気流下において昇温を開始し、5.5 時間かけて内部温度を 260 にした後 2 時間反応させた。次に、攪拌を止めて系内を窒素で 1 MPa に加圧して 10 分間静置した後、重合物を圧力容器下部より紐状に抜き出した。紐状の重合物は直ちに水冷し、水冷した紐状の重合物はペレタイザーによってペレット化した。得られた重合物は白色の強靱なポリマーであった。相対粘度は 3.47 であった。

【0041】

【実施例 5】

10

20

30

40

50

(i) 前重縮合工程：攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、放圧口、ポリマー取出口、および直径1/8インチのSUS316製配管によって原料フィードポンプを直結させた原料投入口を備えた5Lの耐圧容器に、シュウ酸ジブチル1048.87g(5.18616モル)を仕込み、耐圧容器内を純度が99.9999%の窒素ガスで3.0MPaに加圧した後、次に常圧まで窒素ガスを放出する操作を5回繰り返した後、封圧下、系内を昇温した。20分間かけて内部温度を100にした後、1,9-ノナンジアミン49.26g(0.3112モル)と2-メチル-1,8-オクタンジアミン771.74g(4.8756モル)の混合物(1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンのモル比が6:94)を原料フィードポンプにより流速13ml/分で17分間かけて反応容器内に注入すると同時に昇温した。全量注入直後の耐圧容器内の内圧は、重縮合反応により生成した1-ブタノールによって0.35MPaまで上昇し、内部温度は168まで上昇した。

10

(ii) 後重縮合工程：注入直後から生成したブタノールの留去を開始し、内圧を0.25MPaに保持したまま、2時間かけて内部温度を235にした。内部温度が235に達した直後から放圧口より重縮合反応によって生成した1-ブタノールを20分間かけて抜き出した。放圧後、260ml/分の窒素気流下において昇温を開始し、1時間かけて内部温度を260にし、260において0.5時間反応させた。その後、攪拌を止めて系内を窒素で3MPaに加圧して10分間静置した後、内圧0.5MPaまで放圧し、重合物を圧力容器下部より紐状に抜き出した。紐状の重合物は直ちに水冷し、水冷した紐状の重合物はペレタイザーによってペレット化した。得られた重合物は白色の強靱なポリマーであった。相対粘度は4.00であった。

20

【0042】

[比較例1]

(i) 前重縮合工程：攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、原料投入口を備えた内容積が1Lのセパラブルフラスコの内部を純度が99.9999%の窒素ガスで置換し、脱水済みトルエン500ml、1,9-ノナンジアミン68.3091g(0.4316モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン12.0545g(0.0762モル)を仕込んだ。このセパラブルフラスコをオイルバス中に設置して50に昇温した後、蔞酸ジブチル102.1956g(0.5053モル)を仕込んだ。次にオイルバスの温度を130まで昇温し、還流下、5時間反応を行った。なお、原料仕込みから反応終了までの全ての操作は50ml/分の窒素気流下で行った。

30

【0043】

(ii) 後重縮合工程：上記操作によって得られた前重合物を攪拌機、空冷管、窒素導入管を備えた直径約35mmのガラス製反応管に仕込み、反応管内を13.3Pa以下の減圧下に保ち、次に常圧まで窒素ガスを導入する操作を5回繰り返した後、50ml/分の窒素気流下210に保った塩浴に移し、直ちに昇温を開始した。1時間かけて塩浴の温度を260とした後、容器内を約66.5Paまで減圧し、さらに2時間反応させた。続いて常圧まで窒素ガスを導入したのち、塩浴から取り出し50ml/分の窒素気流下で室温まで冷却してポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであった。

40

【0044】

[比較例2]

前重合工程において容積が500mlのセパラブルフラスコを使用し、脱水済みトルエン200ml、1,9-ノナンジアミン18.9835g(0.1199モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン4.7459g(0.0300モル)、蔞酸ジブチル30.1957g(0.1493モル)を仕込んだほかは、実施例1と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであった。このポリアミドから成形したフィルムは無色透明の強靱なフィルムであった。

【0045】

[比較例3]

50

(i) 前重縮合工程：攪拌機、空冷管、窒素導入管、原料投入口を備えた内容積が5リットルのセパラブルフラスコの内部を純度が99.9999%の窒素ガスで置換し、蔞酸ジブチル1211g(5.9871モル)を仕込んだ。この容器を20℃に保ち、攪拌しながら1,9-ノナンジアミン807.6g(5.102モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン142.5g(0.9004モル)を加え、重縮合反応を行った。なお、原料仕込みから反応終了までの全ての操作は200ml/分の窒素気流下で行った。

【0046】

(ii) 後重縮合工程：上記操作によって得られた前重合物を攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口及びポリマー取り出し口を備えた5Lの圧力容器に仕込み、圧力容器内を3.0MPa以上の加圧下に保ち、次に常圧まで窒素ガスを放出する操作を5回繰り返した後、窒素気流及び常圧下、系内を昇温した。1.5時間かけて内部温度を120℃にした。この時、ブタノールの留出を確認した。ブタノールを留出させながら5時間かけて260℃まで昇温し、2時間反応させた。その後、系内を250℃に降温し、攪拌を止め25分間静置した後に系内を窒素で3.5MPaに加圧し、重合物を圧力容器下部より紐状に抜き出した。紐状の重合物は直ちに水冷し、水冷した紐状の重合物はペレタイザーによってペレット化した。得られた重合物は白色の強靱なポリマーであった。次に、このポリアミドを、シリンダ温度260℃、金型温度80℃、射出ピーク圧力140MPaで射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表5に示す。

10

【0047】

20

[比較例4]

前重合工程において300ミリLの容積を持つセパラブルフラスコを使用し、脱水済みトルエン100ml、1,9-ノナンジアミン21.2125g(0.1340モル)、蔞酸ジブチル27.0852g(0.1339モル)を仕込み、後重合工程において常圧で重合を行ったほかは、実施例1と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られたポリアミドは黄色のポリマーであった。

【0048】

実施例1、実施例2、実施例3、比較例1、比較例2、比較例3及び比較例4により得られたポリアミドのジアミン組成、 r 、融点(T_m)、結晶化温度(T_c)、1%重量減少温度(T_d)、 $T_d - T_m$ 及び熔融粘度を表1に示す。実施例1、2及び3により得られるポリアミドの $T_d - T_m$ は比較例1、2、3及び4により得られるポリアミドのそれより大きく成形加工温度範囲が広い。また、実施例1、2及び3により得られるポリアミドの T_d は比較例1、2、3及び4の T_d よりも高く耐熱性に優れている。

30

【0049】

【表 1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|--|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| ジアミン組成 (1,9-ノナンジアミン/ 2-メチル-1,8-オクタンジアミン) | 50/50 | 30/70 | 6/94 | 85/15 | 80/20 | 85/15 | 100/0 |
| 相対粘度 η_r *1 | 3.43 | 3.51 | 3.27 | 3.18 | 3.08 | 3.30 | 2.80 |
| 融点 T_m ($^{\circ}\text{C}$) *2 | 206 | 219 | 230 | 243 | 235 | 243 | 251 |
| 結晶化温度 T_c ($^{\circ}\text{C}$) *2 | 184 | 192 | 205 | 212 | 203 | 212 | 227 |
| 1%重量減少温度 T_d ($^{\circ}\text{C}$) *3 | 301 | 283 | 283 | 338 | 354 | 340 | 296 |
| $T_d - T_m$ ($^{\circ}\text{C}$) | 95 | 64 | 53 | 95 | 119 | 97 | 45 |

*1 溶媒:96%硫酸溶液;濃度:1.0g/dl;温度:25 $^{\circ}\text{C}$

*2 DSC測定、窒素雰囲気;昇温速度:10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$

*3 窒素気流下(20ml/分)雰囲気、昇温速度:10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$

【0050】

[比較例5]

本発明で得られるポリアミド樹脂に替えてナイロン6(宇部興産製、UBEナイロン1015B)を用いてフィルムを成形した。得られたナイロン6のフィルムは無色透明の強靱なフィルムであった。このフィルムの飽和吸水率を評価した。結果を表2に示す。

【0051】

[比較例6]

本発明で得られるポリアミド樹脂に替えてナイロン12(宇部興産製、UBESTA3014U)を用いてフィルムを成形した。得られたナイロン12のフィルムは無色透明の強靱なフィルムであった。このフィルムの飽和吸水率を評価した。結果を表2に示す。

【0052】

表2に実施例4、比較例2、比較例5及び比較例6で得られたポリアミド樹脂の飽和吸水率を示す。また、表3に実施例5と比較例3で得られたポリアミド樹脂の飽和エタノール吸収率を示す。表2から、本発明のポリアミド樹脂は、ナイロン6や12と比較して低吸水である。また表3から、本発明のポリアミド樹脂は、2-メチル-1,8-オクタンジアミンのモル数が1,9-ノナンジアミンのモル数未満である場合と比較して、低吸水であり、低吸エタノール吸収である。

【0053】

実施例5と比較例3で得られたポリアミド樹脂の射出成形物の機械的物性を表4に示す。

【0054】

10

20

30

40

50

【表 2】

| | 実施例4 | 比較例2 | 比較例5 | 比較例6 |
|----------|------|------|------|------|
| 飽和吸水率(%) | 0.9 | 1.3 | 10.6 | 1.6 |

飽和吸水率

【0055】

【表 3】

| | 実施例4 | 比較例3 |
|---------------|------|------|
| 飽和エタノール吸収率(%) | 4.83 | 5.24 |

飽和エタノール吸収率

【0056】

【表 4】

| 機械的物性 | 実施例5 | 比較例3 |
|-------------------|------|------|
| 引張降伏点強度(MPa) | 71 | 69 |
| 引張破断伸び(%) | 22 | 93 |
| 曲げ強度(MPa) | 104 | 100 |
| 曲げ弾性率(GPa) | 2.2 | 2.3 |
| 衝撃強度(アイゾット付)(J/m) | 50 | 44 |

機械的物性

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明のポリアミドは、低吸水性、低エタノール吸収性、耐薬品性、耐加水分解性などに優れ、熔融成形加工性に優れたポリオキサミド樹脂である。自動車部材、コンピューター及び関連機器、光学機器部材、電気・電子機器、情報・通信機器、精密機器、土木・建築用品、医療用品、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。例えば

10

20

30

40

50

燃料チューブ、エアチューブ、燃料補助タンク、ペーパーキャニスタ、クイックコネクタ、ファン、クリップ、ファスナー、エンジンカバー、ラジエータータンク、エアダクトホース、アームレスト、ギアなどの自動車部材に使用できる。また、従来ポリアミド成形物が用いられてきた各種成形品、シート、フィルム、パイプ、チューブ、モノフィラメント、繊維、容器等として、自動車部材、コンピューター及び関連機器、光学機器部材、電気・電子機器、情報・通信機器、精密機器、土木・建築用品、医療用品、家庭用品などの成形材料として広範に使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB03 DC12 EB03 EC09 EC13 FA01 FB03 FC06 FD01
GA13 GB02 GB03 GB06 GB12 JA04 JA05 JA07 JA10 JA12
JB02 JB06 JB13 JB21 JB22 JB23 JB32 JC01