

明 細 書

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

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。しかしながらキシリレンジアミンは光、熱、酸素等により変質し、着色しやすいことが知られている。

[0003] また、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性能に優れることからガラス繊維や無機フィラーを含有した成形材料として有用である。また酸素や炭酸ガス等のガスの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。しかしながら、該ポリアミド樹脂は、溶融状態あるいは固形状態で高温雰囲気曝されると黄色に着色しやすいという問題があり、用途によってはその使用が制限されることがあった。

上記問題を解決する方法として、例えば特許文献1には、キシリレンジアミンを含むジアミンと特定の脂肪族ジカルボン酸とを重縮合して得られ、原料ジアミンとして使用するキシリレンジアミンの純度が99.9重量%以上であり、所定の条件下で加熱を行った際の加熱前後の黄色度（YI値）の差が5以内であるポリアミド樹脂が開示されている。

[0004] 一方、ポリアミド樹脂の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知られている（特許文献2）。しかしながら、用いる結晶核剤の種類及び使用量によっては、ポリアミド樹脂の機械的物性等を低下させるおそれがある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-26797号公報

特許文献2：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

[0006] 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、着色が少なく、かつ結晶化が速いポリアミド樹脂を得ることができるキシリレンジアミン組成物を提供す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、着色が少なく、かつ結晶化が速いポリアミド樹脂の製造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

[0007] 本発明者らは、キシリレンジアミンに特定の化合物を特定量含有させることにより、驚くべきことに、ポリアミド樹脂の原料として用いると着色が少ないポリアミド樹脂を得ることができ、更に、得られるポリアミド樹脂の結晶化速度を向上できることを見出した。

また本発明者らは、特定の条件下でキシリレンジアミン含有ジアミンとジカルボン酸とを反応させることにより、着色が少なく、かつ結晶化が速いポリアミド樹脂を製造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ビス（メチルベンジル）アミンとを含有するキシリレンジアミン組成物であって、ビス（メチルベンジル）アミンの含有量がキシリレンジアミン100質量部に対し0.0005～0.1質量部であるキシリレンジアミン組成物、及び〔2〕キシリレンジアミンを含有するジアミン、ジカルボン酸、及び、該キシリレンジアミン100質量部に対して0.0005～0.1質量部のビス（メチルベンジル）

）アミンを反応系に導入し、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を提供する。

発明の効果

[0008] 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、着色が少なく、かつ結晶化が速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。

さらに本発明の製造方法により得られたポリアミド樹脂は、着色が少ないため、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。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が速く、透明性及び成形加工性にも優れる。

発明を実施するための形態

[0009] [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ビス（メチルベンジル）アミンとを含有し、ビス（メチルベンジル）アミンの含有量がキシリレンジアミン100質量部に対し0.0005～0.1質量部であることを特徴とする。

[0010] 本発明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早く、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。

[0011] 本発明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。

[0012] 本発明の組成物は、更にビス（メチルベンジル）アミンを含有する。ビス（メチルベンジル）アミンの含有量は、キシリレンジアミン100質量部に対し0.0005～0.1質量部であり、好ましくは0.0005～0.08質量部、より好ましくは0.0005～0.04質量部、更に好ましくは0.0005～0.02質量部、より更に好ましくは0.001～0.015質量部、より更に好ましくは0.001～0.01質量部、より更に好ましくは0.001～0.005質量部である。

組成物中のビス（メチルベンジル）アミンの含有量が上記範囲内であれば、該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着色が少なく、かつ、結晶化が速いものとなる。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。

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。また着色が少ない成形品を容易に生産しうるポリアミド樹脂が得られる。

[0013] 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、ポリアミド樹脂の着色の低減に関しては

、ビス（メチルベンジル）アミンが、ジアミンとジカルボン酸との重縮合反応により得られるポリアミド樹脂から発生するラジカルを捕捉する効果を有するため、該ラジカルによりポリアミド樹脂が劣化するのを抑制することによると考えられる。また、ポリアミド樹脂の結晶化速度向上効果については、ビス（メチルベンジル）アミンがポリアミド樹脂中で結晶核生成を促進しているか、又はビス（メチルベンジル）アミンそのものが結晶核生成の起点になることによると考えられる。

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、ビス（メチルベンジル）アミン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ビス（メチルベンジル）アミンを含有することで、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ビス（メチルベンジル）アミン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。

[0014] 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ビス（メチルベンジル）アミンを用いて、キシリレンジアミンに対するビス（メチルベンジル）アミン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、ビス（メチルベンジル）アミン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、組成物中のビス（メチルベンジル）アミンの含有量は、ガスクロマトグラフィー分析等により求めることができる。例えば、ビス（メチルベンジル）アミン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ビス（メチルベンジル）アミン由来のピーク値の比から、キシリレンジアミンに対するビス（メチルベンジル）アミンの量を求める方法等が挙げられる。

[0015] 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、着色が少なく、かつ結晶化が速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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] [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、キシリレンジアミンを含有するジアミン、ジカルボン酸、及び、該キシリレンジアミン100質量部に対して0.0005～0.1質量部のビス（メチルベンジル）アミンを反応系に導入し、重縮合反応を行う工程を有することを特徴とする。

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。

[illegible]

[0023] <ジカルボン酸>

本発明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、スベリン酸、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用いてもよい。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 本発明のポリアミド樹脂の製造方法は、上記キシリレンジアミンを含有するジアミン、ジカルボン酸、及び、所定量のビス（メチルベンジル）アミンを反応系に導入し、重縮合反応を行う工程を有する。このことにより、本発明の製造方法により得られるポリアミド樹脂は着色が少なく、かつ、結晶化が速いものとなる。

所定量のビス（メチルベンジル）アミン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、ポリアミド樹脂の着色の低減に関しては、ビス（メチルベンジル）アミンが、前記ジアミンとジカルボン酸との重縮合反応により得られるポリアミド樹脂から発生するラジカルを捕捉する効果を有するため、該ラジカルによりポリアミド樹脂が劣化するのを抑制することによると考えられる。また、ポリアミド樹脂の結晶化速度向上効果については、ビス（メチルベンジル）アミンがポリアミド樹脂中で結晶核生成を促進しているか、又はビス（メチルベンジル）アミンそのものが結晶核生成の起点になることによると考えられる。

[0027] 上記効果の観点から、反応系へのビス（メチルベンジル）アミンの導入量は、前記ジアミン中のキシリレンジアミン100質量部に対し0.0005～0.1質量部であり、好ましくは0.0005～0.08質量部、より好ましくは0.0005～0.04質量部、更に好ましくは0.0005～0.02質量部、より更に好ましくは0.001～0.015質量部、より更に好ましくは0.001～0.01質量部、より更に好ましくは0.001～0.005質量部である。反応系へのビス（メチルベンジル）アミンの導入量が、前記ジアミン中のキシリレンジアミン100質量部に対し0.0005質量部未満、あるいは0.1質量部を超える場合には、ポリアミド樹脂のYI値が増加する。また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。

[0028] 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。

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。

[0029] ビス（メチルベンジル）アミン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、重縮合反応系内にビス（メチルベンジル）アミン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ビス（メチルベンジル）アミン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、原料ジアミンとビス（メチルベンジル）アミンとの混合物として、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、ビス（メチルベンジル）アミン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ビス（メチルベンジル）アミンの含有量は、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、ビス（メチルベンジル）アミンを含有するキシリレンジアミンのGC測定を行い、キシリレンジアミン由来のピーク値とビス（メチルベンジル）アミン由来のピーク値の比から、ビス（メチルベンジル）アミンの含有量を求める方法等が挙げられる。

[0030] 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。

[0031] 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、本発明で利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。

[0032] 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0.1～1,000ppmであることが好ましく、より好ましくは1～600ppm、更に好ましくは5～400ppmである。

[0033] 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。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用いることができる。

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。

[0034] 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１～５００ppmであることが好ましく、より好ましくは５～３００ppm、更に好ましくは６～２５０ppm、更に好ましくは１０～２００ppm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の合計量である。

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。

[0035] ポリアミド樹脂中のリン原子濃度、ナトリウム原子濃度は、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。

[0036] 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。

[0037] 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を更に抑制する

ことができる。

[0038] 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・結晶化处理して使用される。

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。

[0039] 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。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。

[0040] 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。

[0041] 本発明の製造方法により得られるポリアミド樹脂は、ビス(メチルベンジル)アミンの反応系への導入量が本願規定の範囲外である場合と比較して着色が少ないものとなる。

JIS K7373に準拠して測定したポリアミド樹脂のYI値は、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る。なお、ポリアミド樹脂のYI値は、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0042] 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、ビス（メチル

ベンジル）アミンの反応系への導入量が本願規定の範囲外である場合と比較

して、結晶化が速いものとなる。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る、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。また、結

晶核剤を添加することによる透明性の低下、機械的物性の低下等の問題を回

避できる。したがって、当該ポリアミド樹脂を厚さ100μmのフィルムと

した時のヘイズ値が好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下とする

ことができる。ヘイズ値は、例えば量価測定装置（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る、具体的には実施

例に記載の方法により測定できる。

[0043] 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85秒以

下とすることができる。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。

[0044] 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。

[0045] 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、ブロー成形、押出成形、圧縮成形、真空成形、プレス成形、ダイレクト

ブロー成形、回転成形、サンドイツ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。上記ポリアミド樹脂を含む成形品は、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。また成形品の着色が少なく、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

[0046] 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。

[0047] <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。

$$\text{相対粘度} = t / t_0$$

[0048] <数平均分子量(M_n)>

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。

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

[NH₂] : アミノ末端基濃度 (μeq/g)

[COOH] : カルボキシル末端基濃度 (μeq/g)

[0049] <YI値>

YI値の測定はJIS K7373に準じて行った。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用い、色差測定装置(日本電色工業(株)製、型式:Z-Σ80 Color Measuring System

）を使用して γ 値を測定した。

[0050] <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℃の条件で押出し、厚さ100 μ mのフィルムを作製した。量価測定装置（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。

[0051] <半結晶化時間>

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 μ m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。

[0052] 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）及びパラキシリレンジアミン（PXDA）を用いた。また、ビス（3-メチルベンジル）アミンは下記製造例1で製造したビス（3-メチルベンジル）アミンを用いた。

[0053] 製造例1（ビス（3-メチルベンジル）アミンの製造）

1,4-オートクレゾールに、3-メチルベンゾニトリル51.1、5gと0.5%Pd/AI₂O₃触媒（クラリアント触媒（株）製）75gを仕込み、反応器内を水素で置換し0.6MPaまで昇圧した。水素流通下で反応液を攪拌しながら昇温し、100℃に達したところで反応を開始し、110時間反応させた。反応終了後、触媒をメソアレンフイルター（0.2 μ m：メルクミリポア）でろ過し、そのろ液を蒸留精製し、圧力0.77kPa、温度174～176℃における留出物を得た。得られた留出物はGC-MS及び¹H-NMRによりビス（3-メチルベンジル）アミンであることを確認した（純度97%）。

[0054] 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、ビス（3-メチルベンジル）アミンの含有量が 0.001 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。

[0055]（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。

[0056]（固相重合）

また、上記ポリアミド樹脂 500 g を 2 L 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℃ 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について、前記と同様に YI 値の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0057] 実施例 2～3、比較例 1～2

実施例 1 において、キシリレンジアミン組成物中のビス（3-メチルベンジル）アミンの含有量を各々表 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。また、このキシリレンジアミン組成物を用い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。

[0058] [表 1]

*1: キシリレンジアミン 100 質量部に対する量

キシレンジアミン組成物	キシレンジアミンの種類	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
ポリアミド樹脂	ビス(3-メチルベンジル)アミン含有量 *1	質量部	0.001	0.02	0.0677	0	0.12
		ジカルボン酸の種類	フジピン酸	フジピン酸	フジピン酸	フジピン酸	フジピン酸
		相対粘度	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
		数平均分子量	16000	16000	16000	16000	16000
		YI 値	0.20	0.00	-0.12	0.30	0.50
		ヘイズ値	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3
ポリアミド樹脂	YI 値	半結晶化時間	秒	60	70	84	92
		重合	あり	あり	あり	あり	あり
		重合	なし	なし	なし	なし	なし
		重合	なし	なし	なし	なし	なし
		重合	なし	なし	なし	なし	なし
		重合	なし	なし	なし	なし	なし

表 1

[0059] 実施例 4～9、比較例 3

実施例 1 において、キシレンジアミン組成物中のビス(3-メチルベンジル)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 1 と同様にしてキシ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、フジピン酸の仕込みと同時に同時に次垂リン酸ナトリウム・一水和物/酢酸ナトリウム(モル比=1.5/1)を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 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 2 に示す。

[0060] [表 2]

*1: キシリレンジアミン 100 質量部に対する量

キシレンジアミン組成物	キシレンジアミンの種類	単位	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 3
ポリアミド樹脂	ビス(3-メチルベンジル)アミン含有量 *1	質量部	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0
		ジカルボン酸の種類	フジピン酸	フジピン酸	フジピン酸	フジピン酸	フジピン酸	フジピン酸	フジピン酸
		相対粘度	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
		数平均分子量	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000
		YI 値	-0.50	-0.60	-1.10	-0.70	-0.50	0.50	0.00
		ヘイズ値	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ポリアミド樹脂	YI 値	半結晶化時間	秒	68	65	55	63	60	70
		重合	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
		重合	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		重合	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		重合	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		重合	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

表 2

[0061] 実施例 10

メタキシレンジアミンとパラキシレンジアミンの質量比が 70/30 である混合キシレンジアミン 100 質量部に対して、ビス(3-メチルベ

ンジル) アミンが0.01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。

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)10kg(68.43mol)及び次亜リン酸ナトリウム・一水和物/酢酸ナトリウム(モル比=1.5/1)13.14g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9.274kg(メタキシリレンジアミン47.66mol、パラキシリレンジアミン20.42mol)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260℃まで昇温した。

前記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、270℃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275℃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3に示す。

また、実施例1と同様にして固相重合を行い、固相重合後のポリアミド樹脂について、前記と同様にYI値の測定を行った。結果を表3に示す。

[0062] 比較例4

ビス(3-メチルベンジル)アミンを用いなかったこと以外は、実施例10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3に示す。

[0063]

[表3]

表3

		単位	実施例10	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/PXDA質量比)	-	MXDA/PXDA (70/30)	MXDA/PXDA (70/30)
	ビス(3-メチルベンジル)アミン含有量 *1	質量部	0.01	0
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
	固相重合なし	相対粘度	-	2.1
		数平均分子量	-	16000
		YI値	-	-0.50
		ヘイズ値	%	0.2
		半結晶化時間	秒	5
	固相重合あり	YI値	-	-12.00

*1:キシリレンジアミン100質量部に対する量

[0064] 実施例 1 1

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンの質量比が70/30である混合キシリレンジアミン100質量部に対して、ビス(3-メチルベンジル)アミンの含有量が0.005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。

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、セバシン酸（伊藤製油（株）製TAグレード）10kg（49.4mol）及び次亜リン酸ナトリウム・一水和物／酢酸ナトリウム（モル比=1.5/1）11.66g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6.680kg（メタキシリレンジアミン34.33mol、パラキシリレンジアミン14.71mol）を溶融したセバシ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4に示す。

また、実施例1と同様にして固相重合を行い、固相重合後のポリアミド樹脂について、前記と同様にYI値の測定を行った。結果を表4に示す。

[0065] 実施例12

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンの質量比が30/70である混合キシリレンジアミン100質量部に対して、ビス(3-メチルベンジル)アミンの含有量が0.005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。

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、セバシン酸(伊藤製油(株)製TAグレード)10kg(49.4mol)及び次亜リン酸ナトリウム・一水和物/酢酸ナトリウム(モル比=1.5/1)11.66g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6.680kg(メタキシリレンジアミン14.71mol、パラキシリレンジアミン34.33mol)を溶融したセバシ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262℃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、265℃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275℃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4に示す。

また、実施例1と同様にして固相重合を行い、固相重合後のポリアミド樹脂について、前記と同様にYI値の測定を行った。結果を表4に示す。

[0066]

[表4]

表4

		単位	実施例11	実施例12
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/PXDA質量比)	-	MXDA/PXDA (70/30)	MXDA/PXDA (30/70)
	ビス(3-メチルベンジル) アミン含有量 *1	質量部	0.005	0.005
ポリアミド樹脂	種類	-	セバシン酸	セバシン酸
	固相 重合 なし	相対粘度	2.26	2.26
		数平均分子量	15000	15000
		YI値	1.30	-1.00
		ヘイズ値	0.1	0.1
		半結晶化時間	25	8
	固相 重合 あり	YI値	-13.60	-14.00

*1:キシリレンジアミン100質量部に対する量

[0067] 表1～4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で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着色が少なく、かつ結晶化も速いことがわかる。

産業上の利用可能性

[0068] 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、着色が少なく、かつ結晶化が速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。

また本発明の製造方法で得られたポリアミド樹脂は、着色が少ないため、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。本発明の製造方法で得られたポリアミド樹脂は結晶化が速く、透明性、成形加工性にも優れる。

請求の範囲

- [請求項1] キシリレンジアミンとビス（メチルベンジル）アミンとを含有するキシリレンジアミン組成物であって、ビス（メチルベンジル）アミンの含有量がキシリレンジアミン100質量部に対し0.0005～0.1質量部である、キシリレンジアミン組成物。
- [請求項2] 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に記載のキシリレンジアミン組成物。
- [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である、請求項1に記載のキシリレンジアミン組成物。
- [請求項4] 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1～3のいずれかに記載のキシリレンジアミン組成物。
- [請求項5] ポリアミド樹脂の原料に用いられる、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] エポキシ樹脂硬化剤に用いられる、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7] キシリレンジアミンを含有するジアミン、ジカルボン酸、及び、該キシリレンジアミン100質量部に対して0.0005～0.1質量部のビス（メチルベンジル）アミンを反応系に導入し、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。
- [請求項8] 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7に記載のポリアミド樹脂の製造方法。
- [請求項9] 前記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、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7又は8に記載のポリアミド樹脂の製造方法。
- [請求項10] 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 8 又は 9 に記載のポリアミド樹脂の製造方法。

[請求項 11] 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 7 ～ 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] 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 7 ～ 11 のいずれかに記載のポリアミド樹脂の製造方法。

[請求項 13] 更に固相重合を行う工程を有する、請求項 7 ～ 12 のいずれかに記載のポリアミド樹脂の製造方法。