



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I612076 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：098120868

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl. : C08G69/26 (2006.01)

C08G69/28 (2006.01)

C08L77/06 (2006.01)

B32B27/34 (2006.01)

(30)優先權：2008/06/20 法國

0854100

(71)申請人：艾克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：李葛 洛瑪 LE, GUILLAUME (FR)；朱安尼 茱莉安 JOUANNEAU, JULIEN

(FR)；賽拉德 班傑明 SAILLARD, BENJAMIN (FR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1185375A

CN 101195684A

US 6066480

US 2007/0207940A1

審查人員：吳俊逸

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

聚醯胺，含聚醯胺的組成物以及彼等的用途

POLYAMIDE, COMPOSITION COMPRISING SUCH A POLYAMIDE AND THEIR USES

(57)摘要

本發明係關於一種聚醯胺，其包含至少一對應於如下通式的重複單元

X.Y

其中：X 代表環脂族二胺而 Y 代表脂族二羧酸，選自十二烷(C₁₂)二酸、十四烷(C₁₄)二酸和十六烷(C₁₆)二酸，其特徵在於根據標準 ASTM D6866，該二羧酸包含可再生來源的有機碳。

本發明亦係關於包含此聚醯胺之組成物及此聚醯胺和該組成物之用途。

The invention relates to a polyamide comprising at least one repeat unit corresponding to the general formulation:

X.Y

in which: X represents a cycloaliphatic diamine and Y represents an aliphatic dicarboxylic acid chosen from dodecanedioic (C₁₂) acid, tetradecanedioic (C₁₄) acid and hexadecanedioic (C₁₆) acid, characterized in that the said dicarboxylic acid comprises organic carbon of renewable origin, determined according to Standard ASTM D6866.

The invention also relates to a composition comprising this polyamide and to the use of this polyamide and of such a composition.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚醯胺，其製法和其用途，特別是用於多種如日常用品項目之製造，例如，隱形眼鏡、眼鏡鏡片、電力、電子或電動載具配件、手術材料、包裝或運動設備。

本發明亦係關於包含該聚醯胺之組成物及此組成物之用途，特別是於製造前列所有或部分用品項目之用途。

【先前技術】

目前已經知道藉二胺和二酸之聚縮反應得到之透明的非晶狀聚醯胺。該聚醯胺因為具有數個機械性質（如，衝擊強度、拉伸強度和 / 或壓縮強度、內部衝擊（如，熱、化學、UV 射線…等）的高耐力）和透光性，所以特別有利。

因此，已見到以聚醯胺為基礎之用品項目（如，眼鏡框、各式各樣的盒、電動載具配件、手術材料、包裝或運動設備）。

適用以製造此類型用品項目之透明的非晶狀聚醯胺已特別述於本案申請人文件 EP 1 595 907 和 US 2005/0272908。這些聚醯胺係藉至少一環脂族二胺和至少 50 莫耳 % 的十四烷二酸之聚縮反應得到，其他額外的二羧酸或酸可選自脂族、芳族和環脂族二羧酸。

這些聚醯胺不僅具有前述所有性質，亦具有基本上約

130℃ 至 160℃ 之相當高的玻璃轉變溫度 T_g 。

但是，近年的環境考量影響了藉由特別限制由製油工業之起始物供應的材料以儘可能滿足認可的發展之考量的材料的開發取向。

因此，本發明的目地係提供具有至少一些前述機械性質且其結構中包含可再生（renewable）起始物的單元之聚醯胺。

閱覽下列描述和實例將更明瞭本發明的其他特徵、特點、目的和優點。

通常，聚醯胺包含至少兩個相同或不同的重複單元，這些單元由兩個相對應的單體或共聚單體形成。因此，聚醯胺製自選自胺基酸、內醯胺和 / 或二羧酸和二胺的二或更多種單體或共聚單體。

【發明內容】

本發明的目地係藉由包含至少一對應於如下通式的重複單元的聚醯胺達成：



其中：

X 代表環脂族二胺而

Y 代表脂族二羧酸，選自十二烷（ C_{12} ）二酸、十四烷（ C_{14} ）二酸或十六烷（ C_{16} ）二酸，

其特徵在於根據標準 ASTM D6866，該脂族二羧酸包

含可再生來源（亦稱為生物資源）的有機碳。

【實施方式】

因此，當其僅包含相同的 X.Y 單元時，根據本發明之聚醯胺可為均聚醯胺。當其包含至少兩個不同的 X.Y 單元時，根據本發明之聚醯胺亦可為共聚醯胺。通常，共聚醯胺以 X.Y/Z 表示，使其得以與各式各樣的共聚單體區別。較佳地，根據本發明之聚醯胺係均聚醯胺。

可再生起始物係動物或植物天然資源，其原料可以在以人類歷程計的短時間內再度累積。特別地，此原料必須能如其消耗般迅速再生。

通常，聚醯胺的耐久性係這些聚合物的基本品質之一。聚醯胺通常用於預期壽命至少約十年的應用中。可能認為當使用可再生來源的起始物（如，植物油，如蓖麻油或棕櫚油）製造這些聚醯胺時，長期來看，在光合成期間內先自環境吸取之某些量的 CO₂ 會固定在材料中，因此而至少在聚醯胺產物的完整壽命期間內將其帶離碳循環。

反之，化石來源的聚醯胺不會在其壽命期間內捕捉環境的 CO₂（例如在光合成期間內捕捉）。它們在壽命終了時（例如灰化期間內）潛在釋出的化石 CO₂ 量約 2.5 噸 / 噸化石資源中已先捕捉的聚醯胺。

因此，當使用化石起始物這些聚醯胺時，材料壽命終了時，再進入碳循環，碳自其移出且以數百年的時間化石化。換言之，此碳將加至循環中，導致不平衡。這些現象

促成累積效果並因此而提高溫室效應。

用於本發明之聚醯胺，使用可再生來源的起始物代替化石來源起始物，有助於使得在壽命終了時潛在釋出的化石 CO_2 量減少至少 44%， CO_2 源自於其以碳為基礎的結構。

不同於源自於化石材料的材料，可再生或生物資源的起始物包含 ^{14}C 。源自於存活有機體（動物或植物）之所有的碳樣品事實上為 3 種同位素之混合物： ^{12}C （存量約 98.892%）、 ^{13}C （約 1.108%）和 ^{14}C （微量： $1.2 \times 10^{-10}\%$ ）。存活組織的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比與環境中相同。環境中， ^{14}C 以兩種主要形式存在：在無機形式中，其為二氧化碳氣體（ CO_2 ），而在有機形式中，其為摻入有機分子中的碳。

存活的有機體中，隨著碳與外在環境的持續交換， $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比藉代謝維持固定。由於有機體存活時吸收此 ^{14}C 的方式與週遭的 ^{12}C 相同，所以 ^{14}C 在環境中的比例固定。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的平均比等於 1.2×10^{-12} 。

^{12}C 為安定，即，選定樣品中的 ^{12}C 原子數長時間固定。 ^{14}C 具部分放射性（每克活體中含有足以提供 13.6 個衰變 / 分鐘的 ^{14}C 同位素）且根據定律，樣品中的該原子數隨時間（ t ）降低：

$$n = n_0 \exp(-at)$$

其中：

- n_0 是起初的 ^{14}C 原子數（生物、動物或植物死亡時

)

- n 是時間 t 之後留下的 ^{14}C 原子數，
- a 是衰變常數（或放射常數）；其與半衰期有關。

半衰期（或半生期）係選定實體之任何數目的放射性核或不安定粒子因衰變而降低一半的終了時間；半衰期 $T_{1/2}$ 與衰變常數 a 的關係式為 $aT_{1/2} = \ln 2$ 。 ^{14}C 的半衰期為 5730 年。

就 ^{14}C 的半衰期（ $T_{1/2}$ ）觀之，自可再生起始物萃出至根據本發明地製造聚醯胺及甚至至其使用終了， ^{14}C 含量實質上固定。

根據本發明之聚醯胺包含源自可再生來源之起始物的有機碳（即摻在有機分子中的碳），其可藉根據標準 ASTM D6866-06（Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis）中描述的方法之一測定 ^{14}C 含量而證明。

此標準 ASTM D6866-06 包含三個測定源自於可再生的起始物之有機碳（稱為生物基礎碳）的方法。本發明之聚醯胺比例以根據藉質譜的方法或藉液體閃爍光譜術的方法（其述於此標準中）測定為佳。

因此， ^{14}C 存在於材料中，無論其量如何，提供關於其構成分子的指標，即，某些部分不再源自於化石材料而是源自於可再生起始物。因此，藉標準 ASTM D6866-06 中描述的方法進行之測定使其能夠區分來自可再生材料的

單體或反應物和來自化石材料的起始單體或反應物。這些測定具有試驗角色。

因此，使用自可再生起始物得到的二羧酸 Y 時，得到的聚醯胺具有的機械、化學和熱性質類似於以前技術自源自於石化工業的二酸得到的聚醯胺，此至少相當於前述認可的發展考量之一，即，限制化石來源之使用的事實。

植物來源的起始物具有由基本上具有偶數個碳原子的化合物所構成的優點，此不同於源自於石油餾份並包含偶數和奇數個碳原子二者之雜質的單體。因此，將源自於植物來源的起始物之產物加以轉化的方法期間內所帶入的雜質基本上具有偶數個碳原子。包含奇數個碳原子的這些雜質之存在直接衝擊最終聚醯胺的巨分子結構，導致干擾結構的影響。因此，發現聚醯胺的一些性質因此而受到影響，例如，結晶性、熔點或玻璃轉變溫度。

換言之，聚醯胺的單體 Y 得自 C₁₂、C₁₄ 或 C₁₆ 二酸，其本身源自於可再生的起始物，其由標準 ASTM D6866 鑑別。根據本發明之聚醯胺中之可再生的有機碳含量（以 % 表示）以 % C_{renew.org} 表示，確實大於 0，% C_{renew.org} 含量對應於下列式（I）：

$$\%C_{renew.org} = \frac{\sum_i F_i \times C_i + \sum_k F_k \times C_k'}{\left(\sum_j F_j \times C_j + \sum_i F_i \times C_i + \sum_k F_k \times C_k \right)} \times 100 \quad (I)$$

其中

i = 源自於 100% 可再生的起始物之單體，

j = 源自於 100% 化石起始物之單體，

k = 部分源自於可再生的起始物之單體，

F_i, F_j, F_k = 聚醯胺中之單體 i 、 j 和 k 的個別莫耳分率，

C_i, C_j, C_k = 聚醯胺中之單體 i 、 j 和 k 的個別碳原子數，

C_k' = 單體 k 中之可再生的有機碳原子數，

可以根據標準 ASTM D6866 的測定方法之一地測定本質（可再生或化石），即單體 i 、 j 和 k 每一者的起源。

（共聚）單體 X 和 Y 係在式（I）意義中的單體 i 、 j 和 k 。

較佳地，聚醯胺包含的 % $C_{renew.org}$ 含量大於或等於 20%，有利地大於或等於 40%，大於或等於 50% 較佳且大於或等於 52% 更佳。

根據本發明之聚醯胺所具有的 % $C_{renew.org}$ 含量高於或等於 50%，其符合得到 JBPA 的“生質聚乳酸（Biomass Pla）”檢定的標準，該檢定亦為基於標準 ASTM D6866 的一種檢定。根據本發明之聚醯胺可另確實帶有 JORA 的“以生質為基礎的”標籤。

例如，（共聚）單體可源自於可再生來源，如植物油或天然多醣，如澱粉或纖維素，其可為自，例如，玉米或馬鈴薯，萃出的澱粉。此或這些（共聚）單體或起始物特別可源自於各式各樣的轉化法，特別是慣用化學法，但亦可源自用以藉酵素途徑或藉生物發酵轉化的方法。

C₁₂ 二酸（十二烷二酸）可藉十二烷酸（亦稱為月桂酸）的生物發酵得到，例如，月桂酸可自由棕櫚仁油和椰子油所構成的富油萃出。

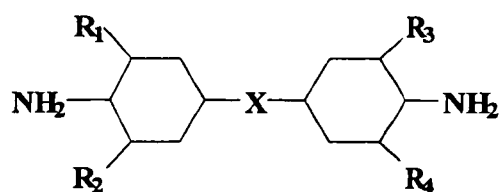
C₁₄ 二酸（十四烷二酸）可藉肉豆蔻酸的生物發酵得到，例如，肉豆蔻酸可自由棕櫚仁油和椰子油所構成的富油萃出。

C₁₆ 二酸（十六烷二酸）可藉棕欖酸的生物發酵得到，例如，後者主要見於棕欖油中。

例如，可以使用經修飾的酵母熱帶念珠菌（*Candida tropicalis*）以使得脂肪一酸轉化成二酸（WO 91/06660；US 4,474,882）。

根據本發明之聚醯胺的單體 X 代表環脂族二胺。

環脂族二胺中，以那些包含兩個環者為佳。它們特別相當於下列通式：



其中：

R₁ 至 R₄ 代表選自氫原子或 1 至 6 個碳原子的烷基之相同或不同的基團而 X 代表單鍵或包含下列者的二價基團：

- 包含 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈脂族鏈，
- 6 至 12 個碳原子的環脂族，

- 經 6 至 8 個碳原子的環脂基取代之 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈脂族鏈，
- 由具有環己基或苯甲基之直鏈或支鏈二烷基所構成之 8 至 12 個碳原子的基團。

更佳地，根據本發明之共聚醯胺的環脂族二胺選自雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）甲烷、雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）乙烷、雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）丙烷、雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）丁烷、雙（3-甲基-4-胺基環己基）甲烷（BMACM 或 MACM）、對-雙（胺基環己基）甲烷（PACM）和異亞丙基二（環己胺）（PACP）。

又更佳地，及就得到透明的共聚醯胺觀之，環脂族二胺選自雙（3-甲基-4-胺基環己基）甲烷（BMACM 或 MACM），特別是 BASF 以名稱 Laromin®C260 銷售者，和對-雙（胺基環己基）甲烷（PACM）。

PACM20，包含約 20 重量 % 的反 / 反立體異構物，特別是 Air Products 以 Amicure® 名稱銷售者，係更特別佳者。

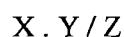
該環脂族二胺（BACM 或 PACM20）之選擇使得吾人能夠得到，在大多數的情況中，透明的聚醯胺，其透明度之特徵在於聚醯胺的熔融熵值介於 0 和 12 焦耳 / 克之間。

在聚醯胺 X.Y 之所有可能的組合中，特別地，選擇的該聚醯胺相當於選自 MACM.12、MACM.14、PACM.12 或 PACM.14 式中之 one。

用以定義該聚醯胺之命名述於標準 ISO 1874-1:1992 “Plastics -- Polyamide (PA) moulding and extrusion materials -- Part 1 : Designation”，特別是在第 3 頁（表 1 和 2），且為嫻於此技藝者習知者。

環脂族二胺和二酸的莫耳比以符合化學計量比為佳。

更特別地，該聚醯胺是包含至少兩個對應於下列通式之不同單元的共聚醯胺：



其中：

X 和 Y 如前述定義，

Z 選自由胺基酸得到的單元、由內醯胺得到的單元和對應於式 (Ca 二胺).(Cb 二酸)的單元，其中 a 代表二胺的碳原子數而 b 代表二酸的碳原子數，a 和 b 各者介於 4 和 36 之間。

當 Z 代表胺基酸時，其可選自 9-胺基壬酸、10-胺基癸酸、12-胺基十二烷酸和 11-胺基十一烷酸，和其衍生物，特別是 N-庚基-11-胺基十一烷酸。

亦可利用二、三或更多種胺基酸之混合物代替一種胺基酸。但是，形成的共聚醯胺將分別包含三、四或更多種單元。

在可想像的組合中，對於下列共聚醯胺特別感興趣：它們係相當於選自 B.12/11、B.12/12、P.12/11、P.12/12、B.14/11、P.14/11、B.14/12 或 P.14/12 之式之一的共聚

醯胺，數字 11 象徵該單體源自於 11-胺基十一烷酸，而 / 之後的數字 12 象徵該單元源自於月桂內醯胺，P 象徵二胺 PACM，B 象徵二胺 MACM，單體 B 或 P 之後的數字 12 象徵十二烷 (C_{12}) 酸，而單體 B 或 P 之後的數字 14 象徵十四烷 (C_{14}) 酸。

本發明之有利的變體中，Z 的莫耳含量介於 2 和 80% 之間，環脂族二胺 X 的莫耳含量介於 10 和 49% 之間且二酸 Y 的莫耳含量介於 10 和 49% 之間。

特定言之，應瞭解前文段落中使用且亦持續出現於本發明描述中的“介於”表示包括所述各上下限。

該莫耳含量之選擇使其能得到，在大多數的情況中，透明的聚醯胺，該透明度之特徵在於聚醯胺的熔融熵值介於 0 和 12 焦耳 / 克之間。

當 Z 代表內醯胺時，其可選自吡咯烷酮、哌啶烷酮、己內醯胺、乙內醯胺、辛內醯胺、壬內醯胺、癸內醯胺、十一烷內醯胺和月桂內醯胺。

當單元 Z 是相當於式 (Ca 二胺).(Cb 二酸)的單元時，當二胺是脂族或直鏈時，(Ca 二胺)單元之式為 $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$ 。

較佳地，Ca 二胺選自丁二胺 ($a=4$)、戊二胺 ($a=5$)、己二胺 ($a=6$)、庚二胺 ($a=7$)、辛二胺 ($a=8$)、壬二胺 ($a=9$)、癸二胺 ($a=10$)、十一烷二胺 ($a=11$)、十二烷二胺 ($a=12$)、十三烷二胺 ($a=13$)、十四烷二胺 ($a=14$)、十六烷二胺 ($a=16$)、十八烷二胺 ($a=18$)

、十八烯二胺（ $a=18$ ）、二十烷二胺（ $a=20$ ）、二十二烷二胺（ $a=22$ ）和自脂肪酸得到的二胺。

當二胺是環脂族時，其選自雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）甲烷、雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）乙烷、雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）丙烷、雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）丁烷、雙（3-甲基-4-胺基環己基）甲烷（BMACM 或 MACM）、對-雙（胺基環己基）甲烷（PACM）和異亞丙基二（環己胺）（PACP）。其亦可包含下列以碳為基礎的主鏈：原冰片基甲烷、環己基甲烷、二環己基丙烷、二（甲基環己基）或二（甲基環己基）丙烷。這些環脂族二胺的非限制列表見於論文“Cycloaliphatic Amines”（Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp.386-405）。

當二胺是芳基芳族二胺時，其選自 1,3-二甲苯二胺和 1,4-二甲苯二胺及它們的混合物。

當（Cb 二酸）單體是脂族和直鏈時，其選自丁二酸（ $y=4$ ）、戊二酸（ $y=5$ ）、己二酸（ $y=6$ ）、庚二酸（ $y=7$ ）、辛二酸（ $y=8$ ）、壬二酸（ $y=9$ ）、癸二酸（ $y=10$ ）、十一烷二酸（ $y=11$ ）、十二烷二酸（ $y=12$ ）、十三烷二酸（ $y=13$ ）、十四烷二酸（ $y=14$ ）、十六烷二酸（ $y=16$ ）、十八烷二酸（ $y=18$ ）、十八烯二酸（ $y=18$ ）、二十烷二酸（ $y=20$ ）、二十二烷二酸（ $y=22$ ）和包含 36 個碳的二聚體脂肪酸。

前述二聚體脂肪酸係藉包含長烴鏈的不飽和一鹼價脂

肪酸（如亞油酸和油酸）的低聚反應或聚合反應得到之二聚合的脂肪酸，此特別述於文件 EP 0 471 566。

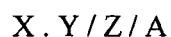
當該二酸係環脂族二酸時，其可包含下列以碳為基礎的主鏈：原冰片基甲烷、環己基甲烷、二環己基甲烷、二環己基丙烷、二（甲基環己基）或二（甲基環己基）丙烷。

當二酸為芳族二酸時，其選自對酞酸、異酞酸和萘二羧酸。

當發生共聚單體或單元 X、Y 和 Z（當 Z 是 (Ca 二胺).(Cb 二酸)單元時）確實相同（即，a=MACM 或 PACM 而 Cb=C12、C14 或 C16）的特定情況時，前述均聚醯胺被視為可包含可再生來源或化石來源二者的二酸。

在共聚醯胺 X.Y/Z（其中 Z 是 (Ca 二胺).(Cb 二酸)單元）之所有可能的組合中，將特別選擇對應於選自 B.12/10.12、P.12/10.12、B.14/10.14、P.14/10.14、B.12/10.10、P.12/10.10、B.14/10.10 或 P.14/10.10 式之一。

根據本發明的另一特點，該共聚醯胺另包含至少一第三共聚單體且其對應於下列通式：



其中

A 選自自胺基酸得到的單元、自內醯胺得到的單元和對應於式 (Cd 二胺).(Ce 二酸)的單元，其中 d 代表二胺的

碳原子數而 e 代表二酸的碳原子數， d 和 e 各者介於 4 和 36 之間。

式 $X.Y/Z/A$ 中，一方面，將參考前文關於（共聚）單體或單元 X 、 Y 所述者，另一方面，參考 Z 。

此相同式中， A 單元具有與前文定義之 Z 單元相同的意義。

在根據最後一形式之共聚醯胺 $X.Y/Z/A$ 之所有可能的組合中，該共聚醯胺將特別選自對應於選自 $B.12/11/P.12$ 、 $B.12/12/P.12$ 、 $B.14/11/P.14$ 、 $B.14/12/P.14$ 、 $B.12/11/6.10$ 、 $B.12/12/6.10$ 、 $P.12/11/6.10$ 、 $P.12/12/6.10$ 、 $B.12/11/10.10$ 、 $B.12/12/10.10$ 、 $P.12/11/10.10$ 、 $P.12/12/10.12$ 、 $B.12/11/10.12$ 、 $B.12/12/10.12$ 、 $P.12/11/10.12$ 、 $P.12/12/10.12$ 、 $B.14/11/6.10$ 、 $B.14/12/6.10$ 、 $P.14/11/6.10$ 、 $P.14/12/6.10$ 、 $B.14/11/10.10$ 、 $B.14/12/10.10$ 、 $P.14/11/10.10$ 、 $P.14/12/10.12$ 、 $B.14/11/10.12$ 、 $B.14/12/10.12$ 、 $P.14/11/10.12$ 或 $P.14/12/10.12$ 式之一。

該 Z 和 A 單元可源自於化石資源或可再生資源，因此提高最終聚醯胺中的有機碳比例。

本發明亦係關於前述聚醯胺之製法，包含至少一包含可再生來源或生物資源碳的二酸與環脂族二胺之聚縮反應的至少一階段。

前述製法可增補聚縮階段之前的兩個階段：

a) 自可再生起始物（例如，植物或動物油）得到脂肪一

酸，視情況而定地純化，

b) 自之前階段得到的脂肪一酸，例如，藉發酵作用，製造二酸；

該二酸接著以環脂族二胺聚縮合。

本發明亦係關於包含至少一聚醯胺之組成物。

根據本發明之組成物可另包含至少一第二聚合物。

有利地，此第二聚合物可選自半晶狀聚醯胺、非晶狀聚醯胺、半晶狀共聚醯胺、非晶狀共聚醯胺、聚醚醯胺、聚酯醯胺和它們的摻合物。

較佳地，此第二聚合物得自根據標準 ASTM D6866 定出之可再生的起始物。

此第二聚合物可特別選自澱粉（其可經修飾和 / 或調合）、纖維素或其衍生物（如纖維素乙酸酯或纖維素醚）、聚乳酸、聚乙醇酸和聚羥基烷酸酯。

根據本發明之組成物亦可另包含至少一添加劑。

此添加劑特別可選自填料、纖維、染料、安定劑（特別是 UV 安定劑）、塑化劑、衝擊修飾劑、表面活性劑、顏料、亮光劑、抗氧化劑、天然蠟和它們的混合物。

填料中，特別可提及的是矽石、碳黑、碳奈米管、膨脹的石墨、氧化鈦或玻璃珠。

較佳地，此添加劑為天然和可再生來源，即，對應於標準 ASTM D6866 試驗。

同時，除了 N-庚基-11-胺基十一烷酸以外，本描述中想像的二聚體脂肪酸和環脂族二胺、共聚單體或起始物（

胺基酸、二胺、二酸)有效地為直鏈，但其可全數或部分為支鏈(如，2-甲基-1,5-二胺基戊烷)或部分不飽和。

應特別注意到 C₁₈ 二羧酸可為飽和的十八烷二酸或部分不飽和的十八烷二酸。

根據本發明之共聚醯胺或根據本發明之組成物可用以構成結構。

當僅由共聚醯胺或僅由根據本發明之組成物形成時，此結構可為單層。

當其包含至少二層且當形成該結構的不同層中之至少一者係由聚醯胺或根據本發明之組成物形成時，此結構亦可為多層結構。

此結構，無論是單層或多層，可特別以纖維、膜、管、中空體、射出組件或透鏡形式提供。

根據本發明之聚醯胺或根據本發明之組成物可以有利地用以製造透鏡，特別是光學透鏡，製造眼鏡的鏡片或眼鏡框。

根據本發明之聚醯胺或組成物之用途可用於電力和電子產品(如電話、電腦或多媒體系統)的所有或部分組件。

本發明之聚醯胺和組成物可根據以前技術所述的一般方法製造。將特別參考文件 DE 43 18 047 或 US 6 143 862。

現將以下列實例描述本發明，此實例僅用以說明且顯然不限制本發明。

實例

1/各式各樣聚醯胺之製備（試驗 A 至 H）

試驗 A 至 H 中使用的單體如下：

- 11-胺基十一烷酸（表 1 中以 A11 表示），由 Arkema 供應，CAS 2432-99-7，
- 雙（3-甲基-4-胺基環己基）甲烷（表 1 中以 MACM 表示），以名稱 Laromin® C260 由 BASF 銷售，CAS 6864-37-5，
- 對-雙（胺基環己基）甲烷（表 1 中以 PACM20 表示），包含 21 重量 % 的反 / 反異構物，以名稱 Amicure® 由 Air Products 銷售，CAS 1761-71-3，
- 十二烷二酸（表 1 中以 DC12 表示），得自月桂酸，
- 十四烷二酸（表 1 中以 DC14 表示），得自肉豆蔻酸，
- lactam 12（表 1 中以 L12 表示），由 Arkema 銷售，CAS 947-04-6。

根據表 1 指定的特定組成（實例 A 至 H），自 2 或 3 種單體（與數種添加劑之混合物形式）製造各式各樣的均聚醯胺和共聚醯胺。

現將於實例 A 詳細描述實例 A 至 H 皆可採用的製法。

特定言之，下面所示添加劑的重量含量可用於實例 A 至 H 中的每一者。

實例 A 之組成物包含下列單體和添加劑（苯甲酸、次磷酸、Irganox® 1098（其為 CIBA 銷售的抗氧化劑）、去礦質水，其重量含量如下：

- 13.98 公斤的十二烷二酸（60.82 莫耳）
- 14.58 公斤的 MACM（61.16 莫耳）
- 72.17 公斤的苯甲酸（0.59 莫耳）
- 35 克的 Irganox®1098
- 8.75 克的次磷酸（ H_3PO_2 ）
- 525 克的蒸餾水

此組成物引至 92 升壓熱反應器中，一旦關閉該反應器，攪拌加熱至 260°C 。維持於自生壓力下 2 小時之後，以 1.5 小時使壓力降至大氣壓。該反應器隨後藉充氮而於 280°C 脫氣約 1 小時。

所得的均聚醯胺隨後以帶形式擠壓出，在水浴中於常溫冷卻並隨後製成顆粒。

所得顆粒之後於 80°C 於真空下乾燥 12 小時，以使得水含量低於 0.1%。

實例 A 至 H 的均聚醯胺和共聚醯胺係根據本發明，其 % $\text{C}_{\text{renew.org}}$ 含量事實上確實大於 0。

此外，實例 A 至 H 的共聚醯胺透明。

此外，曾明確描述包含 2 或三種不同單元的共聚醯胺。但只要該聚醯胺包含根據標準 ASTM D6866 定出之可再生來源的有機碳（即，前列式（1）定出的 % $\text{C}_{\text{renew.org}}$ 含量確實大於 0），則未限制包含超過三種不同單元（例如

四或五種不同單元，這些多重單元的每一者得自胺基酸或內醯胺或對應於式（二胺）.（二酸））的共聚醯胺。

表 1

實例	MACM 莫耳%	PACM 莫耳%	DC 12 莫耳%	DC 14 莫耳%	A 11 莫耳%	L 12 莫耳%	可再生的 C %(w) (ASTM D6866)
A	50	0	50	0	0	0	44.4
B	0	50	50	0	0	0	48.0
C	50	0	0	50	0	0	48.3
D	0	50	0	50	0	0	51.9
E	30	0	30	0	0	40	27.9
F	0	30	30	0	0	40	29.3
G	30	0	30	0	40	0	64.0
H	0	30	30	0	40	0	67.2

2/存在於化石和植物來源的二酸樣品中之雜質比例之比較
分析下列二酸樣品：

- 根據下列方法製得十二烷二酸：

月桂酸可自椰子油或自棕欖仁油萃出。之後，使用適當的微生物，可藉生物發酵自月桂酸得到十二烷二酸。該二酸可於之後在氨和至少一強鹼存在時，無溶劑地進行胺化反應。

- 化石來源的十二烷二酸，

- 根據下列方法製得十四烷二酸：

肉豆蔻酸可自椰子油或自棕欖仁油萃出。之後，使用適當的微生物，可藉生物發酵自肉豆蔻酸得到十四烷二酸。該二酸可於之後在氨和至少一強鹼存在時，無溶劑地進行胺化反應。

- 化石來源的十四烷二酸。

所有的這些產物事先藉由在乙腈、三甲胺和雙（三甲基甲矽烷基）三氟乙醯胺之混合物中之甲矽烷化反應衍生得到。

所得每一產物的樣品藉偶合氣體層析術 / 質譜術進行半定量分析。使用的內部標準為 Tinuvin 770，且管柱係 50 公尺長的 CP-SIL 5CB 型（Varian）。

此分析得以辨視脂族二酸類型之某些數量的雜質（一些包含偶數個碳原子且其他包含奇數個碳原子），並半定量地比較它們的彼此含量。

因此，用於每一分析的樣品，計算下列比值 R：

$$R = \frac{\text{包含奇數個碳原子的雜質量}}{\text{包含偶數個碳原子的雜質量}}$$

其結果示於下表：

表 2

	來源	R
十二烷二酸	化石	0.650
	植物	0.115
十四烷二酸	化石	0.175
	植物	0.098

這些分析顯示，在植物來源的產物中，包含奇數個碳原子的雜質比例低得多，此對於自這些產物製得的聚醯胺

之巨分子結構的阻礙較少。

3/離開碳循環的環境 CO₂ 之評估

製造一噸的本發明之聚醯胺時，“離開”碳循環的環境 CO₂ 量列於下表中。

表 3

	B.12	B.14	B.16
儲存的环境 CO ₂ 當量/噸 PA	1.22 噸	1.34 噸	1.44 噸

4/壽命終了時潛在釋出的 CO₂ 重量之評估

此測定係以 B.12（其分子式之重複單元是 C₂₇H₄₈N₂O₂，重複單元的分子量是 432 克 / 莫耳，碳重量為 324 克 / 莫耳，即總 % C=75 %）進行。

表 4

	B.12 100%源自化石資源	B.12 部分生物資源
%可再生 C/構成 PA 所有的 C	0	44
源自主鏈之非天然 CO ₂ 重量(噸)/壽命終了(灰化)時潛在釋出的 PA 噸數	2.75	1.53
在灰化期間內釋出的化石 CO ₂ 之減少%	0	44

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98120868

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01)

※申請日：98 年 06 月 22 日

※IPC 分類：C08L 77/06 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

聚醯胺，含聚醯胺的組成物以及彼等的用途

Polyamide, composition comprising such a polyamide and their uses

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種聚醯胺，其包含至少一對應於如下通式的重複單元

X.Y

其中：

X 代表環脂族二胺而

Y 代表脂族二羧酸，選自十二烷 (C₁₂) 二酸、十四烷 (C₁₄) 二酸和十六烷 (C₁₆) 二酸，

其特徵在於根據標準 ASTM D6866，該二羧酸包含可再生來源的有機碳。

本發明亦係關於包含此聚醯胺之組成物及此聚醯胺和該組成物之用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a polyamide comprising at least one repeat unit corresponding to the general formulation:

X.Y

in which:

X represents a cycloaliphatic diamine and

Y represents an aliphatic dicarboxylic acid chosen from dodecanedioic (C₁₂) acid, tetradecanedioic (C₁₄) acid and hexadecanedioic (C₁₆) acid,

characterized in that the said dicarboxylic acid comprises organic carbon of renewable origin, determined according to Standard ASTM D6866.

The invention also relates to a composition comprising this polyamide and to the use of this polyamide and of such a composition.

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

第098120868號

民國104年5月 27 日修正

七、申請專利範圍：

1. 一種製造聚醯胺之方法，其中該聚醯胺包含至少一對應於下列通式的重複單元



其中：

X 代表環脂族二胺而

Y 代表選自十二烷（ C_{12} ）二酸之脂族二羧酸，

包含下述步驟：

- a) 自植物或動物油之可再生起始物得到脂肪一酸，視情況而定地將其純化，
- b) 自之前階段得到的脂肪一酸製造二酸 Y，
- c) 令該二酸 Y 與環脂族二胺 X 聚縮合。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚醯胺包含之可再生來源的有機碳含量，以百分比 % $C_{renew.org}$ 表示，高於或等於 20%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚醯胺係均聚醯胺。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中單體 X 選自 3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷（BMACM 或 MACM）和對-雙（胺基環己基）甲烷（PACM）。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中其具有式 MACM.12 或 PACM.12。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 或 4 項之方法，其中該聚醯胺係包含至少兩個對應於下列通式之不同單元的共聚

S

第098120868號

民國104年5月 27 日修正

醯胺

$$X.Y/Z$$

其中：

X 和 Y 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之定義，

Z 選自由胺基酸得到的單元、由內醯胺得到的單元和對應於式 (Ca 二胺).(Cb 二酸)的單元，其中 a 代表二胺的碳原子數而 b 代表二酸的碳原子數，a 和 b 各者介於 4 和 36 之間。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該共聚醯胺選自具有下列式的共聚醯胺：B.12/11、B.12/12、P.12/11、P.12/12、B.12/10.12、P.12/10.12、B.12/10.10、和 P.12/10.10，B 代表 3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷而 P 代表對-雙（胺基環己基）甲烷。

8. 一種由如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法製得之聚醯胺，其中該聚醯胺包含至少一對應於下列通式的重複單元

$$X.Y$$

其中：

X 代表環脂族二胺而

Y 代表選自十二烷 (C₁₂) 二酸之脂族二羧酸，

其特徵在於根據標準 ASTM D6866 測定，該二羧酸包含可再生來源的有機碳。

9. 如申請專利範圍第 8 項之聚醯胺，其中該聚醯胺包含之可再生來源的有機碳含量，以百分比 % C_{renew.org} 表

第098120868號

民國104年5月 27 日修正

示，高於或等於 20%。

10. 如申請專利範圍第 9 項之聚醯胺，其中該
% C_{renew.org} 高於或等於 40%。

11. 如申請專利範圍第 10 項之聚醯胺，其中該
% C_{renew.org} 高於或等於 50%。

12. 如申請專利範圍第 11 項之聚醯胺，其中該
% C_{renew.org} 高於或等於 52%。

13. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之聚醯胺，其中該聚
醯胺係均聚醯胺。

14. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之聚醯胺，其中單體
X 選自 3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷 (BMACM
或 MACM) 和對-雙(胺基環己基)甲烷 (PACM)。

15. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之聚醯胺，其中其具
有式 MACM.12、或 PACM.12。

16. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之聚醯胺，其中其係
包含至少兩個對應於下列通式之不同單元的共聚醯胺



其中：

X 和 Y 如申請專利範圍第 8 項之定義，

Z 選自由胺基酸得到的單元、由內醯胺得到的單元和對應
於式 (C_a 二胺).(C_b 二酸)的單元，其中 a 代表二胺的碳原
子數而 b 代表二酸的碳原子數，a 和 b 各者介於 4 和 36 之
間。

17. 如申請專利範圍第 16 項之聚醯胺，其中該共聚

5

第098120868號

民國104年5月 27日修正

醯胺選自具有下列式的共聚醯胺：B.12/11、B.12/12、P.12/11、P.12/12、B.12/10.12、P.12/10.12、B.12/10.10、和P.12/10.10，B代表3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷而P代表對-雙（胺基環己基）甲烷。

18. 一種組成物，其包含至少一如申請專利範圍第8至17項中任一項之聚醯胺。

19. 如申請專利範圍第18項之組成物，其中其另包含至少一第二聚合物，選自半晶狀或非晶狀聚醯胺、半晶狀或非晶狀共聚醯胺、聚醚醯胺、聚酯醯胺和它們的摻合物。

20. 如申請專利範圍第18或19項之組成物，其中該第二聚合物得自根據標準ASTM D6866定出之可再生的起始物。

21. 如申請專利範圍第18或19項之組成物，其中其另包含至少一添加劑。

22. 如申請專利範圍第21項之組成物，其中該添加劑選自根據標準ASTM D6866定出的天然和可再生來源之添加劑。

23. 如申請專利範圍第22項之組成物，其中該添加劑選自填料、纖維、染料、安定劑、塑化劑、衝擊修飾劑、表面活性劑、顏料、亮光劑、抗氧化劑、天然蠟和它們的混合物。

24. 如申請專利範圍第23項之組成物，其中該安定劑是UV安定劑。

第098120868號

民國104年5月 27 日修正

25. 一種如申請專利範圍第 8 至 17 項中任一項之聚醯胺或如申請專利範圍第 18 至 24 項中任一項之組成物於構成單層結構或多層結構之至少一層之用途。

26. 如申請專利範圍第 25 項之用途，其中該結構以纖維、膜、管、中空體或射出組件形式提供。

27. 一種如申請專利範圍第 8 至 17 項中任一項之聚醯胺或如申請專利範圍第 18 至 24 項中任一項之組成物於製造透明物件之用途。

28. 一種如申請專利範圍第 8 至 17 項中任一項之聚醯胺或如申請專利範圍第 18 至 24 項中任一項之組成物於製造透鏡、眼鏡鏡片或眼鏡框之用途。