



(21)申請案號：104139872

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 30 日

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

C08G69/28 (2006.01)

C07C233/69 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：魏騰芳 WAY, TUN FUN (TW)；陳俊智 CHEN, JIUN JY (TW)；陳鈺婷 CHEN, YU TING (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 31 頁

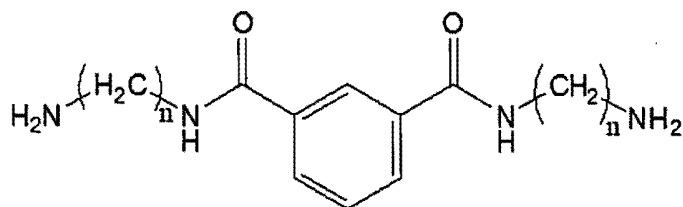
(54)名稱

雙胺雙羧鹽、共聚物及其製備方法

DIAMINE-DICARBOXYLIC ACID SALT, COPOLYMER, AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

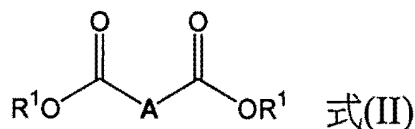
(57)摘要

本發明揭示一種雙胺雙羧鹽、共聚物及其製備方法。該共聚物係一組合物的反應產物，該組合物包含一第一單體與一第二單體，其中該第一單體具有式(I)所示結構

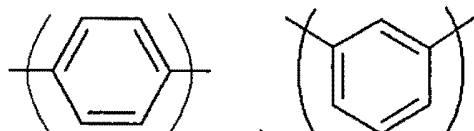


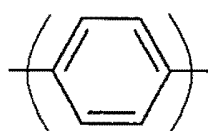
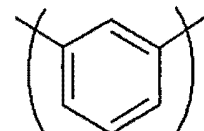
式(I)

其中，n 係獨立擇自 2-6 的正整數；以及第二單體具有式(II)所示結構

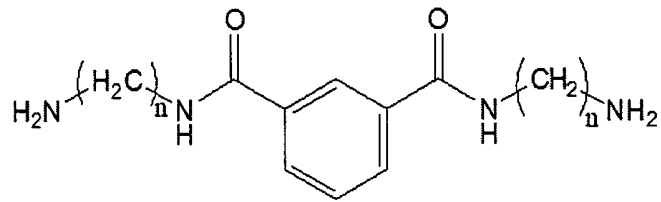


式(II)

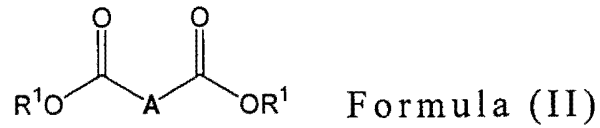


其中，其中 A 係為  $-(CH_2)_m-$ 、、或 ，m 係擇自 2-12 的正整數，且 R<sup>1</sup> 為 H、C<sub>1-8</sub> 烷基、或 C<sub>1-6</sub> 烷醇基(alkanol group)。

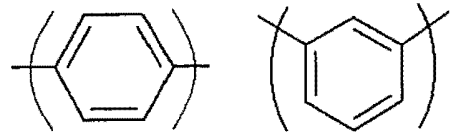
A diamine-dicarboxylic acid salt, copolymer, and method for preparing the same are provided. The copolymer is a reaction product of a composition, wherein the composition includes a first monomer represented by Formula (I) and a second monomer represented by Formula (II)

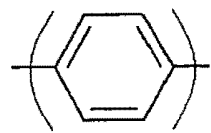
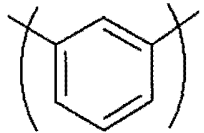


Formula (I)

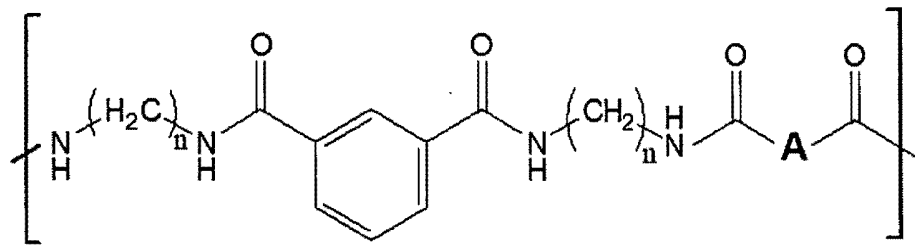


Formula (II)



wherein,  $n$  is independently an integer from 2 to 6;  $A$  is  $-(CH_2)_m-$ , , or ; and,  $m$  is independently an integer from 2 to 12;  $R^1$  is independently H,  $C_{1-8}$  alkyl group, or  $C_{1-6}$  alkanol group.

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 雙胺雙羧鹽、共聚物及其製備方法

Diamine-dicarboxylic acid salt, copolymer, and method for preparing the same

**【技術領域】**

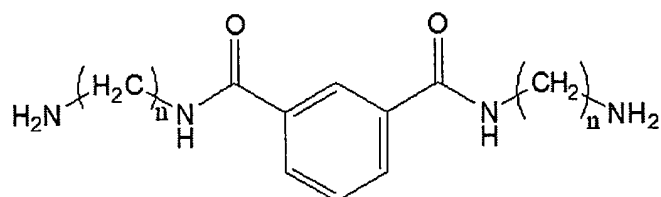
**【0001】** 本發明係關於一種雙胺雙羧鹽、共聚物及其製備方法。

**【先前技術】**

**【0002】** 目前尼龍6( nylon 6)纖維已廣泛應用於日常生活中，如衣著、傢飾用品、或其他領域等。然而，與尼龍66( nylon 66)比較，尼龍6的熔點、軟化點、耐熱性、及機械強度都比尼龍66低。這些不利的物性長期限限制了尼龍6下游應用產品的開發範圍。業界嘗試以化學合成手段生產差異化尼龍6的技術，其期提高尼龍6的附加價值。然而，在目前尼龍6的改質技術上，仍無法得到具有高均勻性序列分佈、及高熔點兩種物性的尼龍6產品。此外，尼龍6改質產品之熔點亦不能高於其裂解點，否則不易進行後續加工製程。

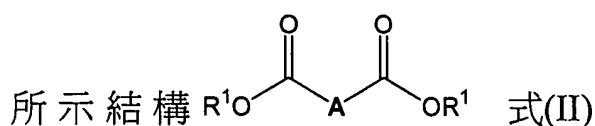
**【發明內容】**

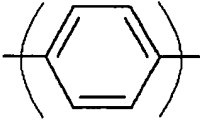
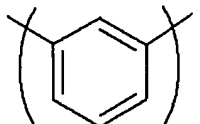
**【0003】** 根據本發明實施例，本發明係揭露一種共聚物及其製備方法。該共聚物係一組合物的反應產物，該組合物包含一第一單體與一第二單體，其中該第一單體具有式(I)所示結構



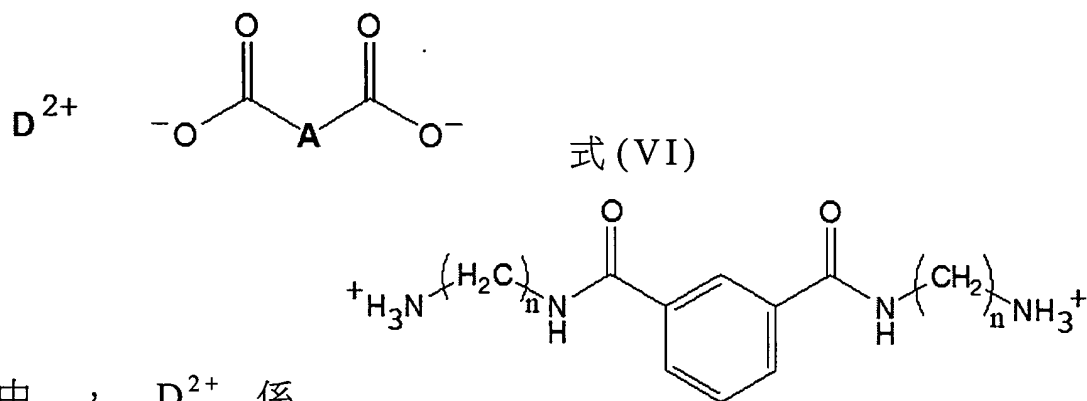
式(I)

其中，n係獨立擇自2-6的正整數；以及第二單體具有式(II)

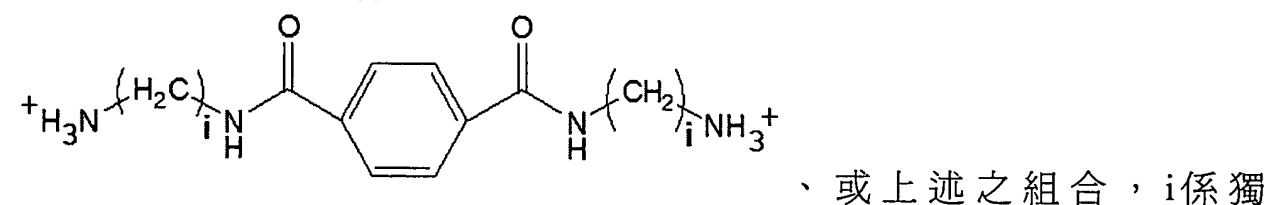


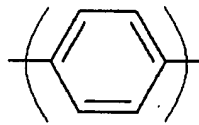
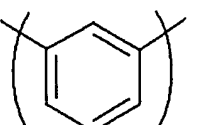
其中，其中A係為  $-(CH_2)_m-$ 、、或 ，m係擇自2-12的正整數，且R<sup>1</sup>為H、C<sub>1-8</sub>烷基、或C<sub>1-6</sub>烷醇基(alkanol group)。

【0004】 根據本發明另一實施例，本發明係提供一種雙胺雙羧鹽，其係為具有式(VI)所示結構的化合物：



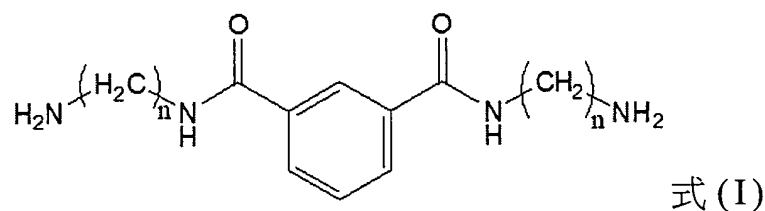
其中， $D^{2+}$  係



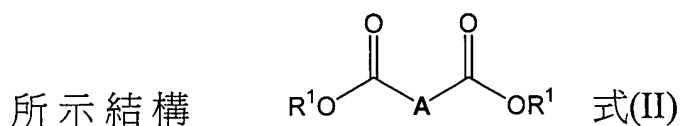
$-(CH_2)_m-$ 、、或 ，且m係擇自2-12的正整數。

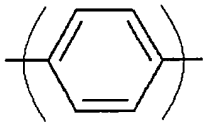
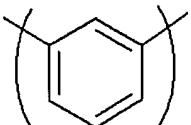
【0005】 根據本發明其他實施例，本發明係提供一種共聚物的製備方法，用以形成申請專利範圍第1項所述共聚物，包含：將一組合物形成一雙胺雙羧鹽；以及對該雙胺雙羧鹽進行一加熱反應，得到該共聚物，其中該組合物包含一第一單體與

一第二單體，其中該第一單體具有式(I)所示結構



其中，n係獨立擇自2-6的正整數；以及第二單體具有式(II)



其中，其中A係為  $-(CH_2)_m-$ 、、或 ，m係擇自2-12的正整數，且R<sup>1</sup>為H、C<sub>1-8</sub>烷基、或C<sub>1-6</sub>烷醇基(alkanol group)。

【0006】為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，作詳細說明如下：

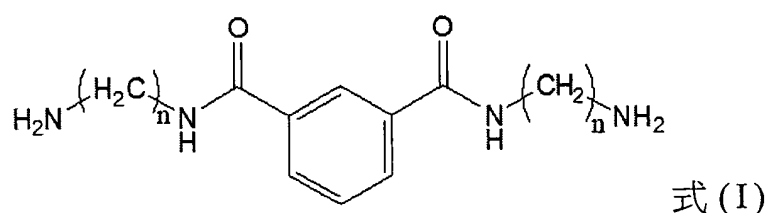
### 【圖式簡單說明】

【0007】

無。

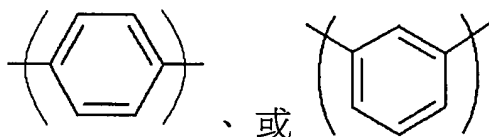
### 【實施方式】

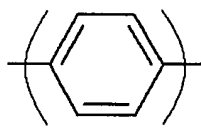
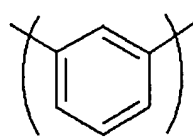
【0008】根據本發明實施例，本發明提供一種共聚物，該共聚物係一組合物的反應產物。該組合物可包含一第一單體與一第二單體，其中該第一單體與該第二單體的莫耳比可介於1.2:1至1:1.2之間，例如為1:1。其中，該第一單體可具有式(I)所示結構



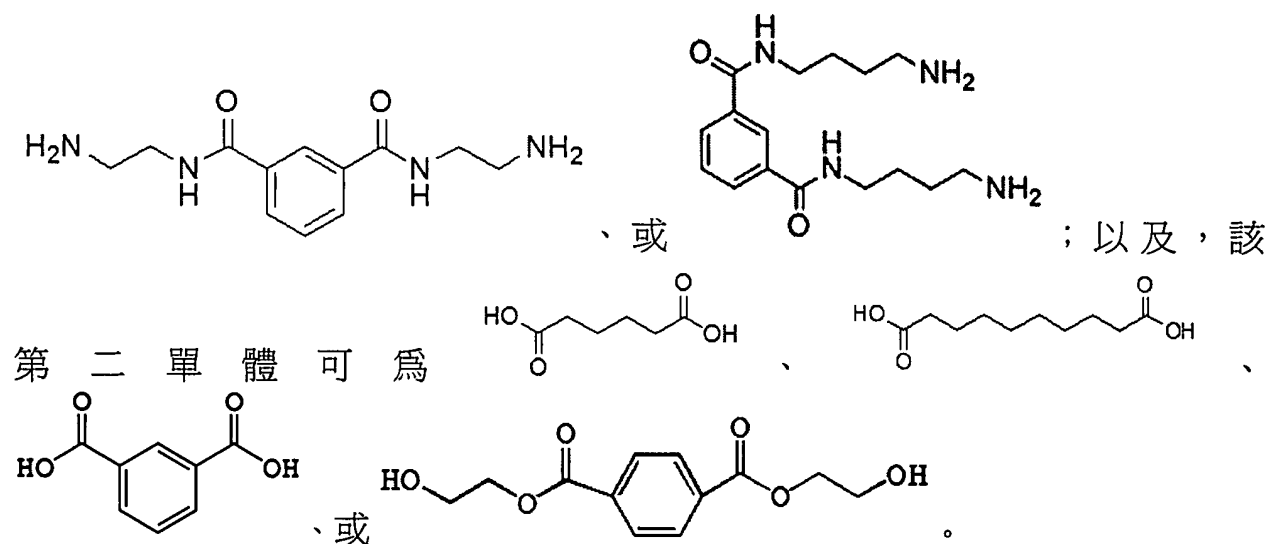
其中， $n$ 係獨立擇自2-6的正整數；以及第二單體可具有式(II)

所示結構  $R^1O-C(=O)-A-C(=O)-OR^1$  式(II)

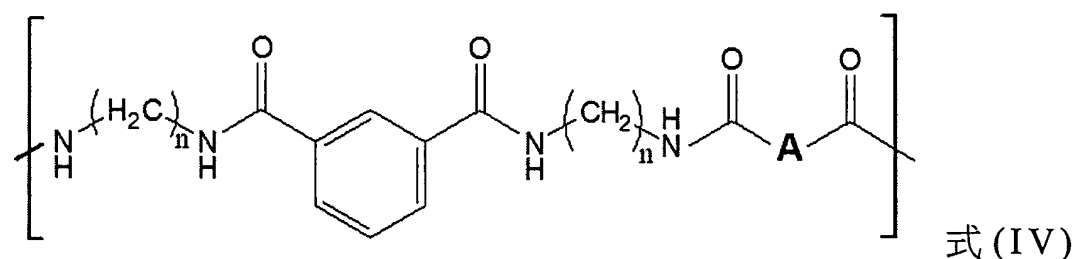


其中，其中A係為 $-(CH_2)_m-$ 、、或 ， $m$ 係擇自2-12的正整數，且 $R^1$ 為H、 $C_{1-8}$ 烷基、或 $C_{1-6}$ 烷醇基(alkanol group)。

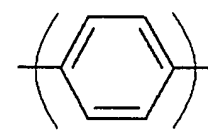
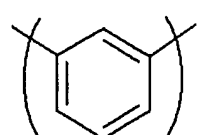
【0009】舉例來說，該第一單體可為



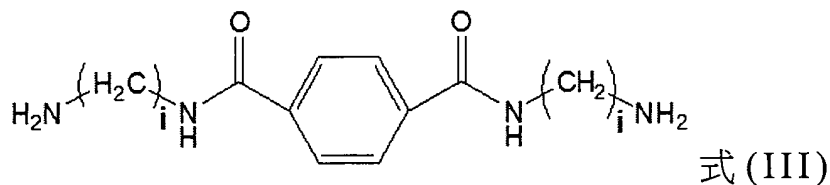
【0010】根據本發明實施例，該共聚物可具有如式(IV)所示結構的重複單元



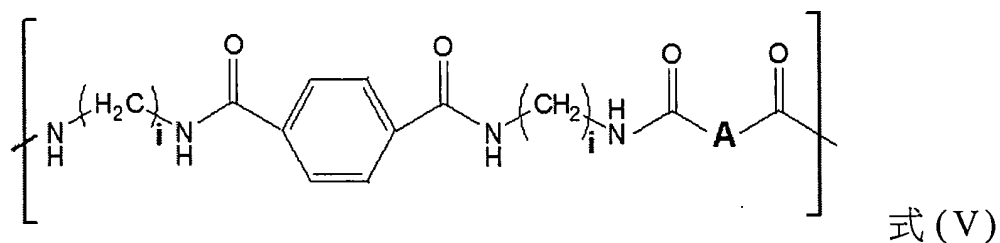
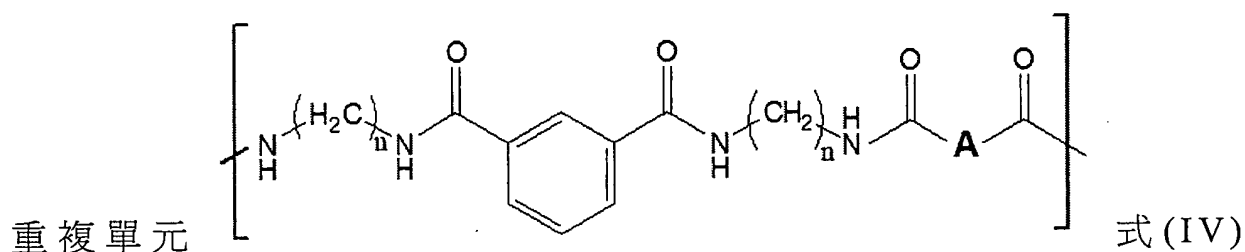
其中， $n$ 係獨立擇自2-6的正整數，例如為2、3、4、5、或6，A

係為 $-(CH_2)_m-$ 、、或 ，且 $m$ 係擇自2-12的正整數，例如為2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或12。

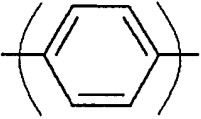
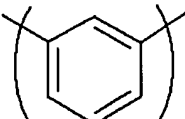
【0011】 根據本發明實施例，為調整所得之共聚物的結構剛性及熔點值，該組合物更包含一第三單體，其中該第三單體具有式(III)所示結構



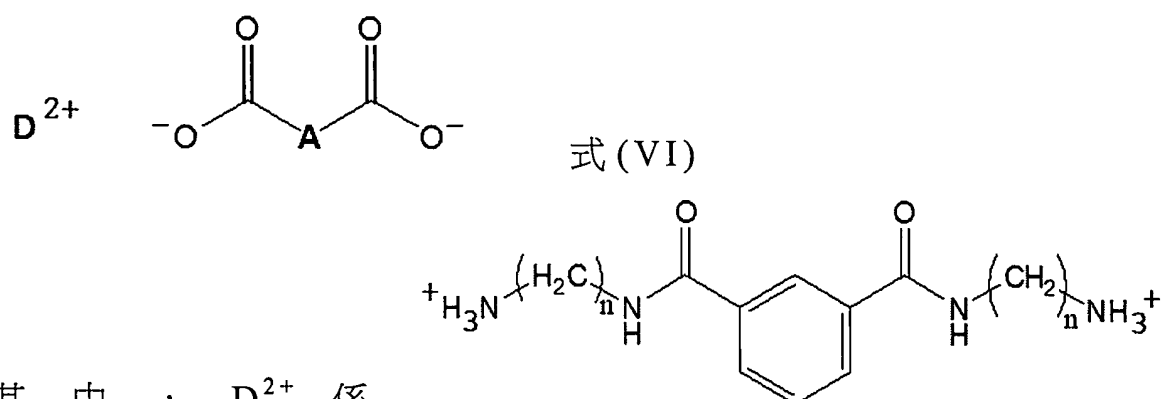
其中， $i$ 係獨立擇自2-6的正整數，例如為2、3、4、5、或6。根據本發明實施例，該第一單體與該第三單體的莫耳比可介於1:9至9:1。此外，增加該第一單體與該第三單體的莫耳比，可降低所得共聚物的熔點，或避免共聚物的熔點高於其裂解溫度，而較容易進行後續的加工製程。再者，該第一單體及該第三單體的莫耳數總合與該第二單體的莫耳數之比可介於1:1.2及1.2:1之間。上述共聚物可具有如式(IV)及式(V)所示結構的



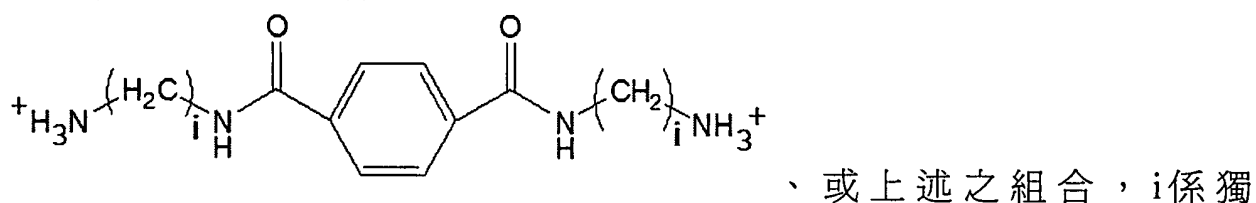
其中，i係獨立擇自2-6的正整數，n係獨立擇自2-6的正整數，A


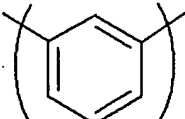
係為  $-(\text{CH}_2)_m-$ 、、或 ，且m係擇自2-12的正整數。

【0012】根據本發明實施例，本發明提供一種雙胺雙羧鹽，其係為具有式(VI)所示結構的化合物：

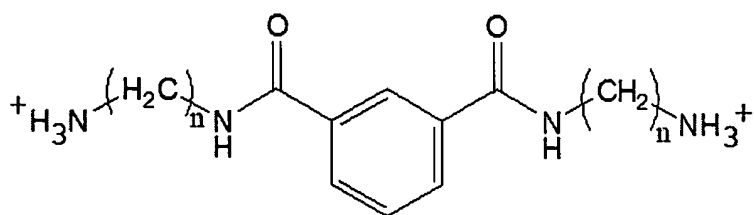


其中， $\text{D}^{2+}$  係

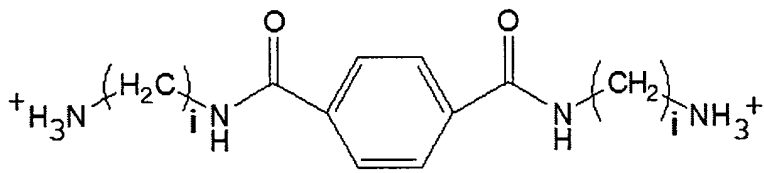


4、5、或6，A係為  $-(\text{CH}_2)_m-$ 、、或 ，且m係擇自2-12的正整數，例如為2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或12。

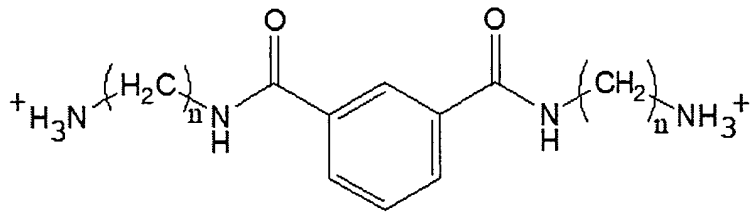
【0013】根據本發明實施例，該  $\text{D}^{2+}$  可為



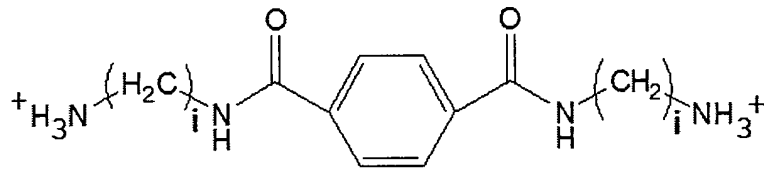
及



且



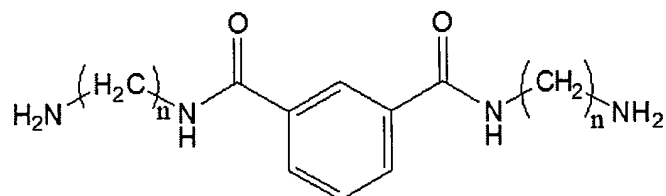
與



之當量比可為 1:99 至

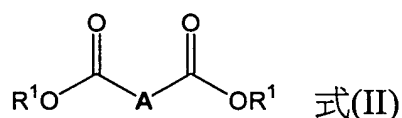
99:1，例如 1: 9 至 9:1、或 1:5 至 5:1。

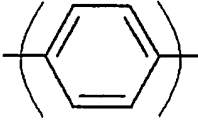
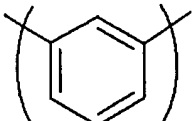
【0014】 根據本發明實施例，本發明提供一種共聚物的製備方法，用以形成上述共聚物。該製備方法包含：將一組合物於 60-120°C 反應 6-16 小時，以形成一雙胺雙羧鹽；以及，對該雙胺雙羧鹽進行一加熱反應（例如為一熔融製程或一溶液製程），例如於 180-260°C 反應 4-16 小時，乾燥後得到該共聚物。在一實施例中，該加熱反應係階段式升溫，自一起始溫度（例如 180°C），每隔一段時間（例如 30 分鐘 - 2 小時）升溫 5-20°C，以使反應完全，反應溫度不超過 260°C。前述組合物包含一第一單體與一第二單體，其中該第一單體具有式 (I) 所示結構

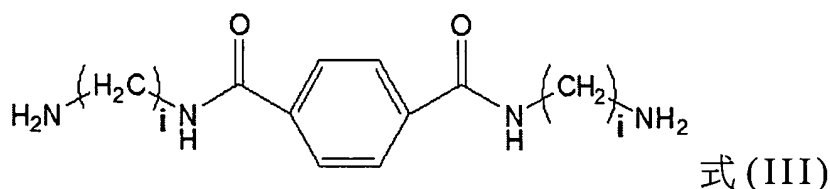


式 (I)

其中，n 係獨立擇自 2-6 的正整數；以及第二單體具有式 (II) 所示結構



其中，其中A係為  $-(\text{CH}_2)_m-$ 、、或 ，m係擇自2-12的正整數，且R<sup>1</sup>為H、C<sub>1-8</sub>烷基、或C<sub>1-6</sub>烷醇基(alkanol group)。此外，該組合物可更包含一第三單體，其中該第三單體具有式(III)所示結構



其中，i係獨立擇自2-6的正整數。

**【0015】** 以下藉由下列實施例及比較實施例來說明本發明所述之單體、雙胺雙羧鹽、及共聚物的製備方式，用以進一步闡明本發明之技術特徵。

**【0016】 第一單體之製備**

**【0017】 製備例1：**以EDA與DMI製備化合物1

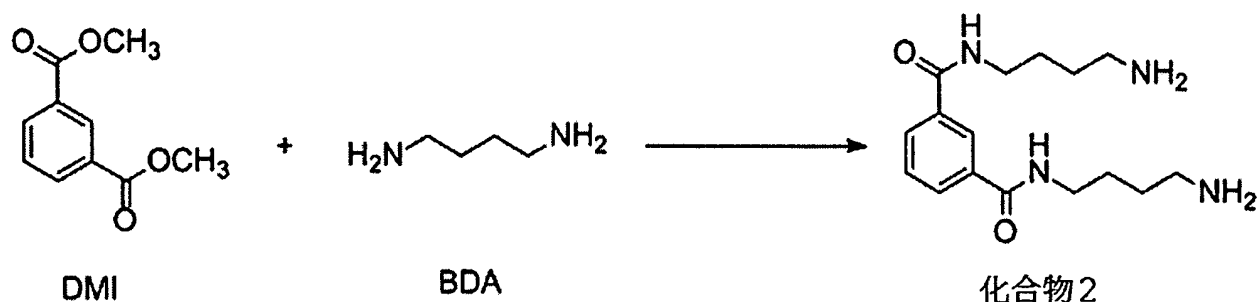
**【0018】** 提供一反應瓶，加入36g的乙二胺(ethylene diamine、EDA)、19.4g的間苯二甲酸二甲酯(dimethyl isophthalate、DMI)、以及100 ml 的乙二醇(ethylene glycol、EG)。接著，在氮氣下，緩慢將該反應瓶升溫至90℃。反應24小時後，冷卻至室溫，並進行過濾。接著，收集固體，所得固體以水及甲醇清洗，且清洗後的固體於80℃烘箱內乾燥，得到化合物1。上述反應之反應式如下所示：



【0023】 對化合物 1 進行核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR)光譜分析，結果同製備例 1。

【0024】 製備例 3：以 BDA 與 DMI 製備化合物 2

【0025】 提供一反應瓶，加入 22.6g 的丁二胺 (1,4-butylene diamine、BDA)、5g 的間苯二甲酸二甲酯 (dimethyl isophthalate、DMI)、以及 100 ml 的乙二醇 (ethylene glycol、EG)。接著，在氮氣下，緩慢將該反應瓶升溫至 90℃。反應 24 小時後，冷卻至室溫，並進行過濾。接著，收集固體，所得固體以水及甲醇清洗，且清洗後的固體於 80℃ 烘箱內乾燥，得到化合物 2。上述反應之反應式如下所示：



【0026】 對化合物 2 進行核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR)光譜分析，結果如下：

【0027】 <sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ppm)=8.7(1H、s)；8.5(2H、s)；8.4(1H、s)；4.4-4.3 (4H、m)；4.0 (4H、m)；2.5-2.4 (8H、m)。

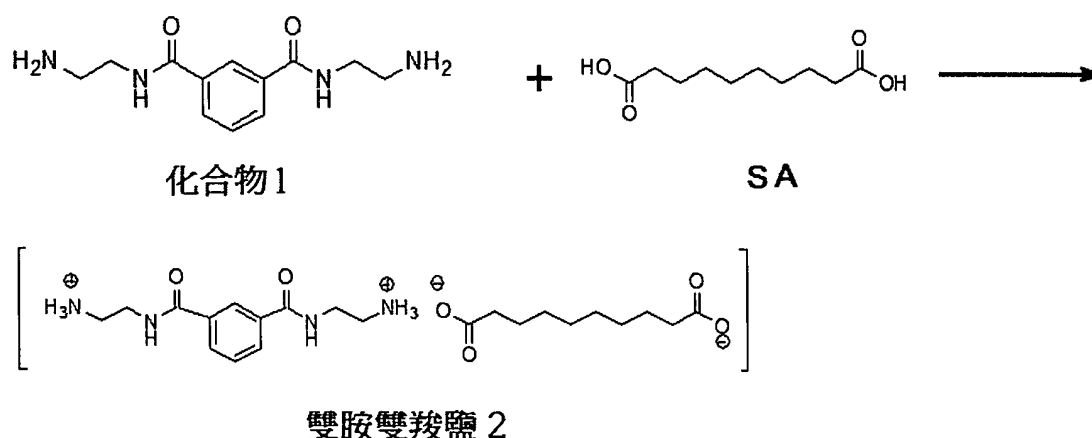
【0028】 製備例 4：以 EDA 與 DMT 製備化合物 3

【0029】 提供一反應瓶，加入 36g 的乙二胺 (ethylene daimine、EDA)、19.4g 的對苯二甲酸二甲酯 (dimethyl teraphthalate、DMT)、以及 100 ml 的乙二醇 (ethylene glycol、EG)。接著，在氮氣下，緩慢將該反應瓶升溫至 90℃。反應 24



**【0035】 實施例 2**

**【0036】** 將 0.50g 製備例 1 所得之化合物 1、0.41g 之癸二酸 (sebacic acid、SA)、及 5ml 的水加入一反應瓶中。接著，將反應瓶升溫至 90°C，並反應 8 小時。接著，冷卻至室溫，並進行過濾，所得固體以水及甲醇清洗。清洗後的固體於 80°C 烘箱內乾燥，得到雙胺雙羧鹽 2。上述反應之反應式如下所示：

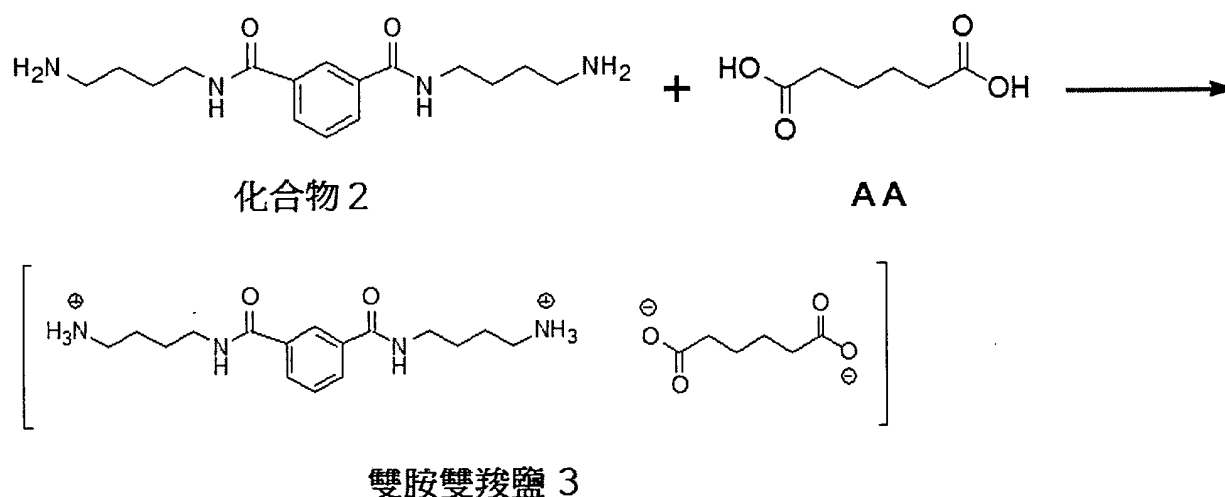


**【0037】** 量測雙胺雙羧鹽 2 的核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) 光譜，結果如下：

**【0038】**  $^1\text{HNMR}$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm) = 8.7 (1H, s); 8.5 (2H, s); 8.4 (1H, s); 4.4-4.3 (4H, m); 4.2-4.1 (4H, m); 3.3-3.2 (4H, m); 2.1-2.0 (4H, m); 1.8-1.7 (8H, m)。

**【0039】 實施例 3**

**【0040】** 將 5g 製備例 3 所得之化合物 2、2.4g 之己二酸 (adipic acid、AA)、及 10ml 的水加入一反應瓶中。接著，將反應瓶升溫至 90°C，並反應 8 小時。接著，冷卻至室溫，並進行過濾，所得固體以水及甲醇清洗。清洗後的固體於 80°C 烘箱內乾燥，得到雙胺雙羧鹽 3。上述反應之反應式如下所示：

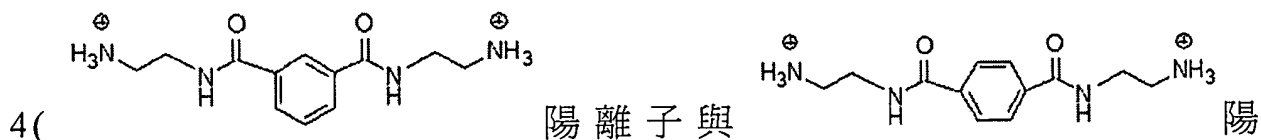


【0041】 量測雙胺雙羧鹽 3 的核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) 光譜，結果如下：

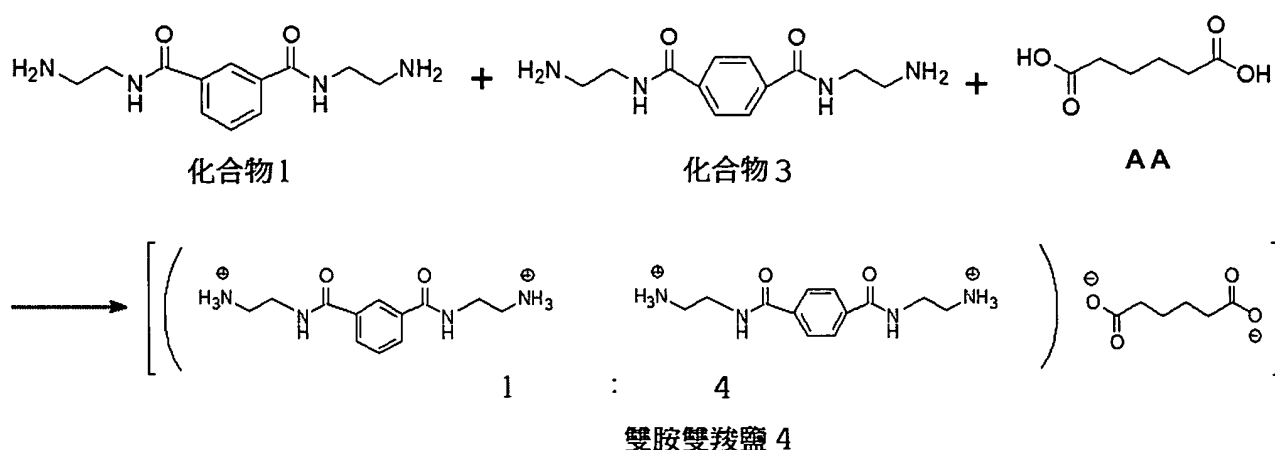
【0042】 <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ppm) = 8.7 (1H、s) ; 8.5 (2H、s) ; 8.4 (1H、s) ; 4.4-4.3 (4H、m) ; 4.2-4.0 (4H、m) ; 3.3-3.2 (4H、m) ; 2.4-2.2 (4H、m) ; 2.1-2.0 (4H、m)。

【0043】 實施例 4

【0044】 將 0.5g 製備例 1 所得之化合物 1、2.0g 製備例 4 所得之化合物 3、1.46g 之己二酸 (adipic acid、AA)、及 150ml 的水加入一反應瓶中。接著，將反應瓶升溫至 90℃，並反應 8 小時。接著，冷卻至室溫，並進行過濾，所得固體以水及甲醇清洗。清洗後的固體於 80℃ 烘箱內乾燥，得到雙胺雙羧鹽



離子的莫耳比為 1:4)。上述反應之反應式如下所示：

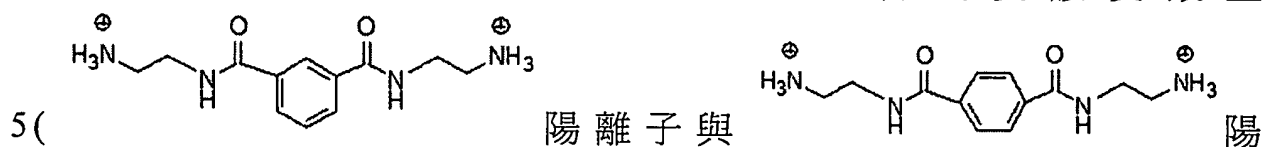


【0045】 量測雙胺雙羧鹽 4 的核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) 光譜，結果如下：

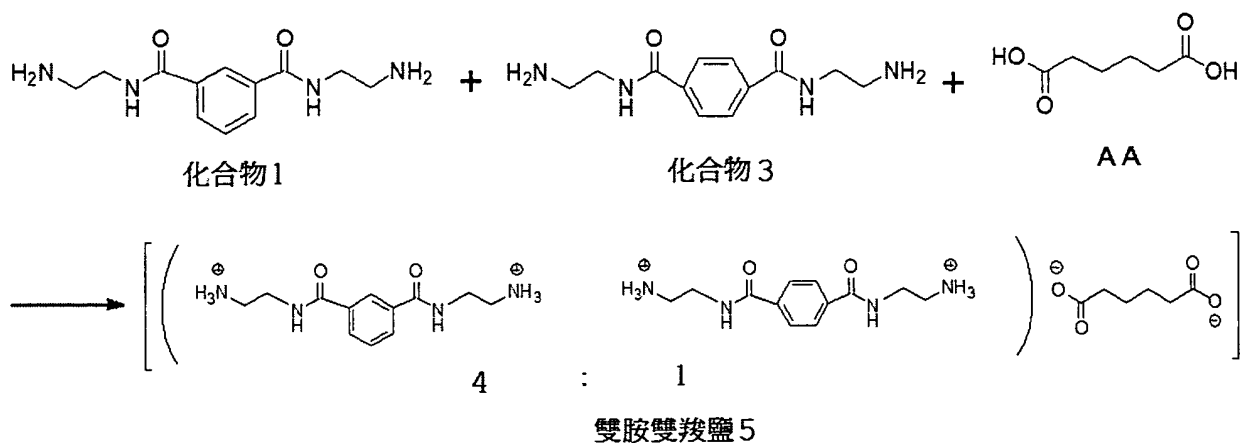
【0046】  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm) = 8.7(1H、s、meta-aromatic)；8.5(2H、s、meta-aromatic)；8.4(1H、s、meta-aromatic)；8.5 (16H、s、para-aromatic)；4.4-4.3 (20H、m)；4.2-4.1 (20H、m)；3.3-3.2 (20H、m)；2.1-1.9 (20H、m)。

【0047】 實施例 5

【0048】 將 2.0g 製備例 1 所得之化合物 1、0.5g 製備例 4 所得之化合物 3、1.46g 之己二酸 (adipic acid、AA)、及 150ml 的水加入一反應瓶中。接著，將反應瓶升溫至  $90^\circ\text{C}$ ，並反應 8 小時。接著，冷卻至室溫，並進行過濾，所得固體以水及甲醇清洗。清洗後的固體於  $80^\circ\text{C}$  烘箱內乾燥，得到雙胺雙羧鹽



離子的莫耳比為 4:1)。上述反應之反應式如下所示：

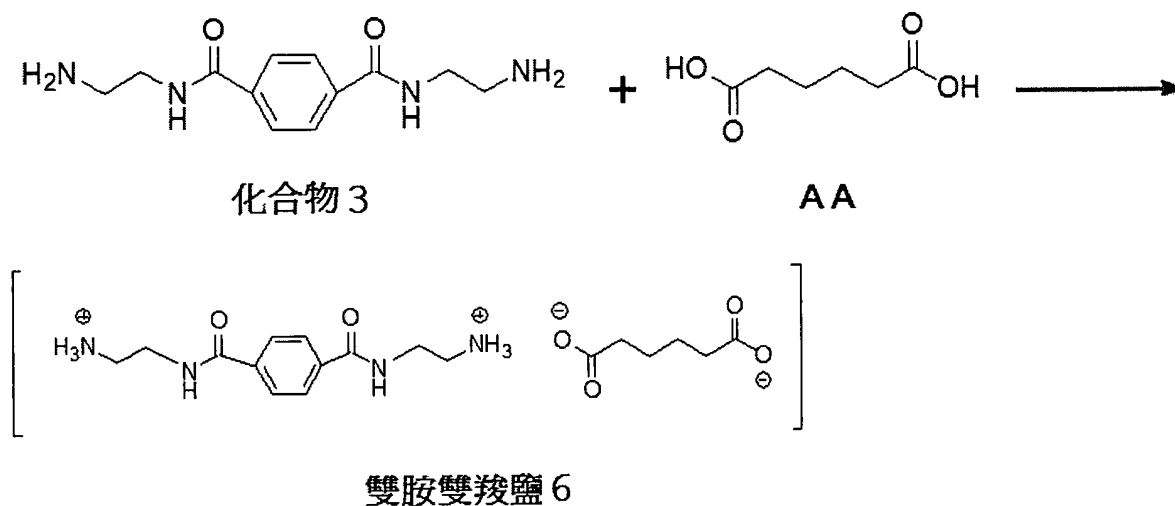


【0049】 量測雙胺雙羧鹽5的核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance、NMR)光譜，結果如下：

【0050】  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm) = 8.7(4H、s、meta-aromatic)；8.5(8H、s、meta-aromatic)；8.4(4H、s、meta-aromatic)；8.5(4H、s、para-aromatic)；4.4-4.3(20H、m)；4.2-4.0(20H、m)；3.3-3.2(20H、m)；2.1-1.9(20H、m)。

【0051】 比較實施例1

【0052】 將0.25g製備例4所得之化合物3、0.146g之己二酸(adipic acid、AA)、及5ml的水加入一反應瓶中。接著，將反應瓶升溫至 $90^\circ\text{C}$ ，並反應8小時。接著，冷卻至室溫，並進行過濾，所得固體以水及甲醇清洗。清洗後的固體於 $80^\circ\text{C}$ 烘箱內乾燥，得到雙胺雙羧鹽6。上述反應之反應式如下所示：



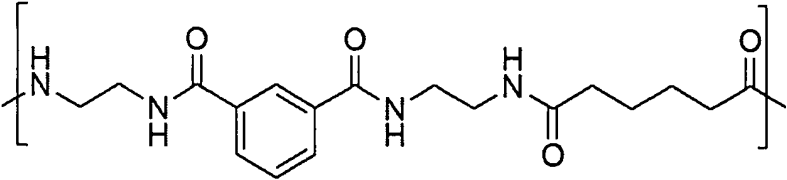
【0053】 量測雙胺雙羧鹽 6 的核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) 光譜，結果如下：

【0054】  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm)=8.5(4H、s)；4.4-4.3 (4H、m)；4.2-4.1 (4H、m)；3.3-3.2 (4H、m)；2.1-2.0 (4H、m)。

【0055】 共聚物的製備

【0056】 實施例 6

【0057】 將 0.4g 實施例 1 所得之雙胺雙羧鹽 1 置於一反應瓶中，並接上旋轉加熱裝置。抽真空 5 分鐘後，加入氮氣，並重覆上述步驟 3 次。接著，在氮氣下進行加熱反應，加熱反應條件為在  $180^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、在  $200^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、在  $220^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、在  $240^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、並在  $250^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時。最後，對所得之產物在  $80^\circ\text{C}$  進行乾燥 24 小時。冷卻後，得到共

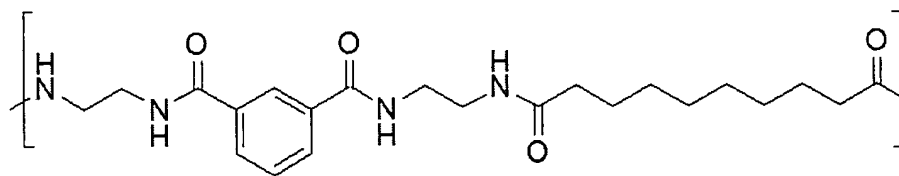
聚物 1 (具有  重複單元)，產率為 93%。

【0058】 以示差掃描熱量計 (differential scanning calorimeter) 測量共聚物 1，得知其熔融溫度 ( $T_m$ ) 為  $251^\circ\text{C}$  (最高峰值)、玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 為約  $91^\circ\text{C}$  -  $92^\circ\text{C}$  之間、以及相對黏度 (R.V.) 為 2.4。共聚物的相對黏度 (R.V.) 的分析條件為，取 0.25 g 的尼龍共聚物放置於分析玻璃瓶內，加入濃硫酸 (97 wt% 濃度) 配置成爲 50 ml 的溶液，然後於  $25^\circ\text{C}$  條件下，進行相對黏度 (R.V.) 的分析。利用核磁共振光譜及紅外光譜分析共聚物 1，所得之光譜資訊如下：

【0059】  $^1\text{HNMR}$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm)=8.7(1H、s); 8.5(2H、s); 8.4(1H、s); 4.3 (4H、m); 4.0-3.9 (4H、m) ; 2.4-2.3 (4H、m); 2.1-2.0 (4H、m)。

【0060】 實施例 7

【0061】 將 0.4g 實施例 2 所得之雙胺雙羧鹽 2 置於一反應瓶中，並接上旋轉加熱裝置。抽真空 5 分鐘後，加入氮氣，並重覆上述步驟 3 次。接著，在氮氣下進行加熱反應，加熱反應條件為在  $180^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、在  $200^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、在  $220^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、在  $240^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、並在  $250^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時。最後，對所得之產物在  $80^\circ\text{C}$  進行乾燥 24 小時。冷卻後，得到共



聚物 2(具有

重複

單元)，產率為 93%。

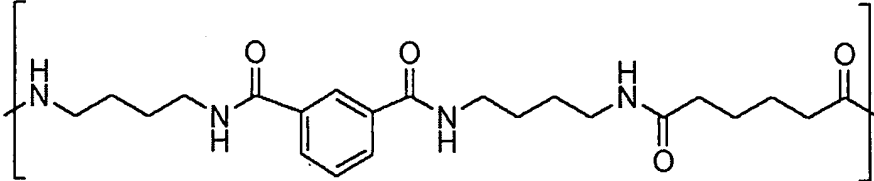
【0062】 以示差掃描熱量計 (differential scanning calorimeter) 測量共聚物 2，得知其熔融溫度 ( $T_m$ ) 為  $220^\circ\text{C}$  (最高峰值)、玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 為約  $91^\circ\text{C}$  -  $92^\circ\text{C}$  之間、以及相對黏度 (R.V.) 為 1.6。利用核磁共振光譜及紅外光譜分析共聚物 2，所得之光譜資訊如下：

【0063】  $^1\text{HNMR}$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm)=8.7(1H、s); 8.5(2H、s); 8.4(1H、s); 4.4-4.3 (4H、m); 4.1-3.9 (4H、m) ; 3.3-3.2 (4H、m); 2.3-2.2 (4H、m) ; 1.8-1.7 (8H、m)。

【0064】 實施例 8

【0065】 將 0.4g 實施例 3 所得之雙胺雙羧鹽 3 置於一反應瓶

中，並接上旋轉加熱裝置。抽真空5分鐘後，加入氮氣，並重覆上述步驟3次。接著，在氮氣下進行加熱反應，加熱反應條件為在180℃下加熱1小時、在200℃下加熱1小時、在220℃下加熱1小時、在240℃下加熱1小時、並在250℃下加熱1小時。最後，對所得之產物在80℃進行乾燥24小時。冷卻後，得到共

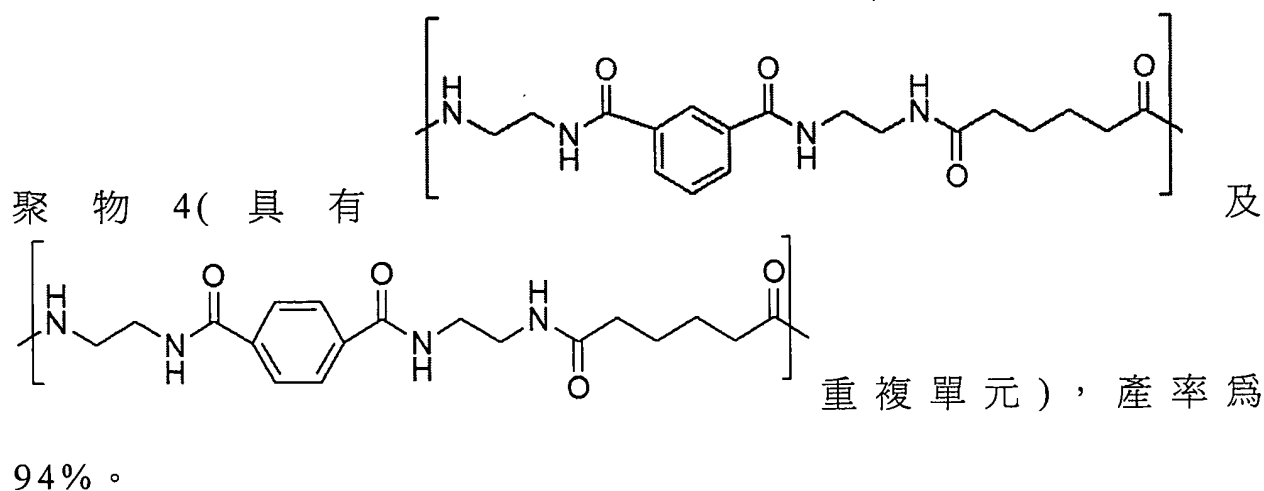
聚物3(具有  重複單元)，產率為91%。

【0066】以示差掃描熱量計 (differential scanning calorimeter)測量共聚物3，得知其熔融溫度( $T_m$ )為230℃(最高峰值)、玻璃轉化溫度( $T_g$ )為約87℃-88℃之間、以及相對黏度(R.V.)為2.1。利用核磁共振光譜及紅外光譜分析共聚物3，所得之光譜資訊如下：

【0067】  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm)=8.7(1H、s)；8.5(2H、s)；8.4(1H、s)；4.3 (4H、m)；4.0-3.9 (4H、m)；3.3-3.2 (4H、m)；2.4-2.3 (4H、m)；2.1-2.0 (4H、m)。

【0068】 實施例9

【0069】將2g實施例4所得之雙胺雙羧鹽4置於一反應瓶中，並接上旋轉加熱裝置。抽真空5分鐘後，加入氮氣，並重覆上述步驟3次。接著，在氮氣下進行加熱反應，加熱反應條件為在180℃下加熱1小時、在200℃下加熱1小時、在220℃下加熱1小時、在240℃下加熱1小時、並在250℃下加熱1小時。最後，對所得之產物在80℃進行乾燥24小時。冷卻後，得到共

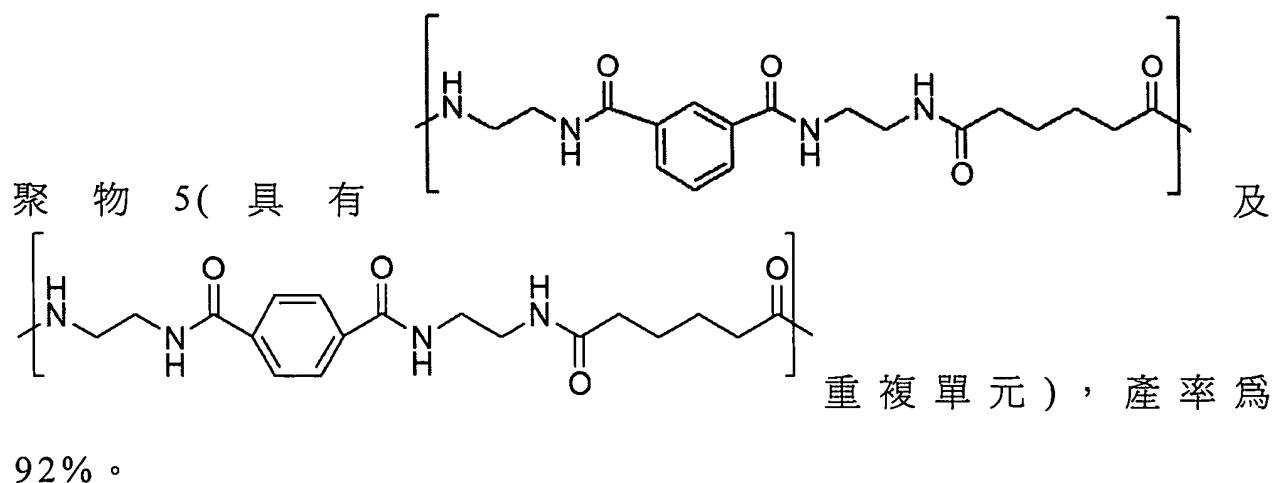


【0070】 以示差掃描熱量計 (differential scanning calorimeter) 測量共聚物 4，得知其熔融溫度 ( $T_m$ ) 為 271-279°C (最高峰值)、玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 為約 89°C -92°C 之間、以及相對黏度 (R.V.) 為 2.3。利用核磁共振光譜及紅外光譜分析共聚物 4，所得之光譜資訊如下：

【0071】  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm) = 8.7(1H、s、meta-aromatic)；8.5(2H、s、meta-aromatic)；8.4(1H、s、meta-aromatic)；8.5 (16H、s、para-aromatic)；4.4-4.3 (20H、m)；4.0-3.9 (20H、m)；3.3-3.2 (20H、m)；2.1-1.9 (20H、m)。

【0072】 實施例 10

【0073】 將 2g 實施例 5 所得之雙胺雙羧鹽 5 置於一反應瓶中，並接上旋轉加熱裝置。抽真空 5 分鐘後，加入氮氣，並重覆上述步驟 3 次。接著，在氮氣下進行加熱反應，加熱反應條件為在 180°C 下加熱 1 小時、在 200°C 下加熱 1 小時、在 220°C 下加熱 1 小時、在 240°C 下加熱 1 小時、並在 250°C 下加熱 1 小時。最後，對所得之產物在 80°C 進行乾燥 24 小時。冷卻後，得到共

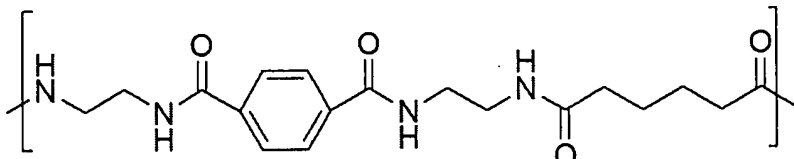


【0074】 以示差掃描熱量計 (differential scanning calorimeter) 測量共聚物 5 , 得知其熔融溫度 ( $T_m$ ) 為  $208-221^\circ\text{C}$  (最高峰值)、玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 為約  $88^\circ\text{C} - 92^\circ\text{C}$  之間、以及相對黏度 (R.V.) 為 1.4 。利用核磁共振光譜及紅外光譜分析共聚物 5 , 所得之光譜資訊如下 :

【0075】  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm) = 8.7(4H 、 s 、 meta-aromatic) ; 8.5(8H 、 s 、 meta-aromatic) ; 8.4(4H 、 s 、 meta-aromatic); 8.5 (4H 、 s 、 para-aromatic); 4.4-4.3 (20H 、 m) ; 4.0-3.9 (20H 、 m) ; 3.3-3.2 (20H 、 m); 2.1-1.9 (20H 、 m) 。

【0076】 比較實施例 2

【0077】 將 0.4g 比較實施例 1 所得之雙胺雙羧鹽 6 置於一反應瓶中，並接上旋轉加熱裝置。抽真空 5 分鐘後，加入氮氣，並重覆上述步驟 3 次。接著，在氮氣下進行加熱反應，加熱反應條件為在  $180^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、在  $200^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、在  $220^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、在  $240^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時、並在  $250^\circ\text{C}$  下加熱 1 小時。最後，對所得之產物在  $80^\circ\text{C}$  進行乾燥 24 小時。冷卻後，得

到共聚物 6(具有  重複單元), 產率為 94%。

【0078】 以示差掃描熱量計 (differential scanning calorimeter)測量共聚物 6, 得知其熔融溫度高於裂解溫度, 使得熔融點被裂解溫度覆蓋。玻璃轉化溫度( $T_g$ )為約  $91^{\circ}\text{C}$  -  $93^{\circ}\text{C}$  之間、以及相對黏度(R.V.)為 2.4。利用核磁共振光譜及紅外光譜分析共聚物 6, 所得之光譜資訊如下:

【0079】  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , ppm)=8.5(4H、s); 4.4-4.3 (4H、m); 4.2-4.1 (4H、m) ; 3.3-3.2 (4H、m); 2.1-2.0 (4H、m)。

【0080】 比較實施例 3

【0081】 依據文獻(Rwei, S. P. et al., *Thermochimica Acta*, 555, 37- 45, 2013) 所述之一般尼龍共聚物的合成方法, 將乙二胺(ethylenediamine、EDA)、間苯二甲酸二甲酯(dimethyl isophthalate、DMI)、以及己二酸(adipic acid、AA)(莫耳比例為 1:1:2)進行熔融共聚合反應, 得到共聚物 7。

【0082】 以示差掃描熱量計 (differential scanning calorimeter)測量共聚物 7, 得知其熔融溫度( $T_m$ )有多個明顯的峰值, 介於  $196^{\circ}\text{C}$  至  $240^{\circ}\text{C}$  之間, 以及相對黏度(R.V.)為 2.1。

【0083】 表 1

	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
共聚物 1	91-92	251
共聚物 2	91-92	220

共聚物 3	87-88	230
共聚物 4	89-92	271-279
共聚物 5	89-92	非晶態
共聚物 6	91-93	PA- (BATM-EDA) <sub>6</sub> 的 熔點 T <sub>m</sub> 高於裂解溫度，T <sub>m</sub> 被裂解溫度 (>280°C) 覆蓋。
共聚物 7	91-92	196-240°C (多峰)
66(商品)	46-50	260-264°C

【0084】 由表1可得知，由於共聚物6(比較實施例2)係使用較具剛性的對苯二甲酸二甲酯(dimethyl terephthalate、DMT)作為反應起始物(且未添加間苯二甲酸二甲酯)，因此與本申請案所述共聚物1相比(實施例6、使用間苯二甲酸二甲酯(dimethyl isophthalate、DMI)作為反應起始物)，導致產物熔點高於其裂解溫度，無法進行後續的加工製程。共聚物7(比較實施例3)為一般常用的隨機聚合(random polymerization)的製程(使用 EDA、DMI、AA 三種單體進行共聚合反應)，此製程會導致共聚物內含有許多混亂的各種不同組成的聚合物區塊的生成(random copolymer)，如此各單體成份於共聚物內的序列分佈不佳，導致結晶性不佳，從而降低了共聚合產物的熔點、強度、物性穩定性等。反觀共聚物1-3(實施例6-8)，其先將EDA(或BDA)與DMI合成為二胺型單體，此單體再與二羧酸型單體(AA或SA)進行共聚合反應，如此可得到序列分佈最優的交錯型(alternative)聚合物，提高共聚物的對稱性、高序列分佈性、以及高熔點等物性。此外，由於使用具有二取代官能基之間位苯基化合物作為反應單體，如此一來可降低共聚物的剛

性，避免共聚物的熔點高於其裂解溫度(> 280 °C)，解決使用具有二取代官能基之對位苯基化合物作為起始物所得之共聚物無法加工的問題。另一方面，本申請案也可藉由加入二取代官能基之間位苯基化合物作為反應單體，與二取代官能基之對位苯基化合物混合，用來調控所得共聚物的熔點。由本申請案共聚物4-5(實施例9-10)可得知，增加二取代官能基之間位苯基化合物與二取代官能基之對位苯基化合物的莫耳比，可降低所得共聚物的熔點，避免共聚物的熔點高於其裂解溫度。

**【0085】** 雖然本發明的實施例及其優點已揭露如上，但應該瞭解的是，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動、替代與潤飾。此外，本發明之保護範圍並未侷限於說明書內所述特定實施例中的製程、機器、製造、物質組成、裝置、方法及步驟，任何所屬技術領域中具有通常知識者可從本發明揭示內容中理解現行或未來所發展出的製程、機器、製造、物質組成、裝置、方法及步驟，只要可以在此處所述實施例中實施大抵相同功能或獲得大抵相同結果皆可根據本發明使用。因此，本發明之保護範圍包括上述製程、機器、製造、物質組成、裝置、方法及步驟。另外，每一申請專利範圍構成個別的實施例，且本發明之保護範圍也包括各個申請專利範圍及實施例的組合。

#### **【符號說明】**

#### **【0086】**

無。

## 發明摘要

※申請案號：104139872  
104. 11. 30

※申請日：

※IPC 分類：

(2006.01)

(2006.01)

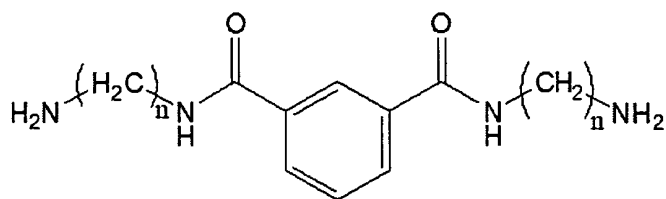
(2006.01)

【發明名稱】 雙胺雙羧鹽、共聚物及其製備方法

Diamine-dicarboxylic acid salt, copolymer, and method for preparing the same

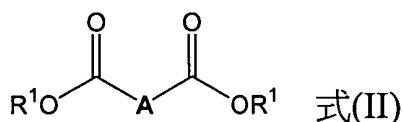
## 【中文】

本發明揭示一種雙胺雙羧鹽、共聚物及其製備方法。該共聚物係一組合物的反應產物，該組合物包含一第一單體與一第二單體，其中該第一單體具有式(I)所示結構

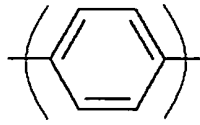
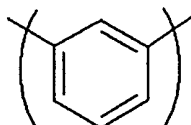


式(I)

其中，n係獨立擇自2-6的正整數；以及第二單體具有式(II)所示結構



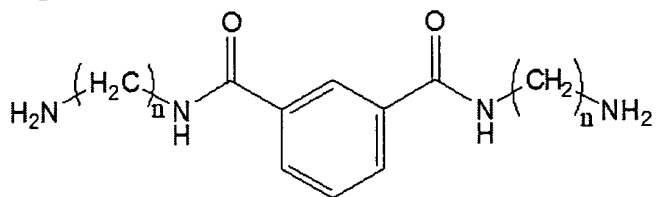
式(II)

其中，其中A係為  $-(CH_2)_m-$ 、、或 ，m係擇自2-12的正整數，且R<sup>1</sup>為H、C<sub>1-8</sub>烷基、或C<sub>1-6</sub>烷醇基(alkanol group)。

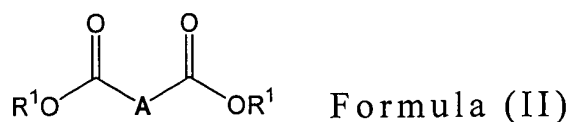
## 【英文】

A diamine-dicarboxylic acid salt, copolymer, and method for preparing the same are provided. The copolymer is a reaction product of a composition, wherein the composition includes a

first monomer represented by Formula (I) and a second monomer represented by Formula (II)

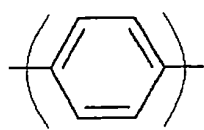


Formula (I)

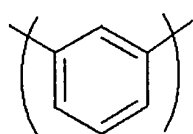


Formula (II)

wherein,  $n$  is independently an integer from 2 to 6;  $A$  is  $-(CH_2)_m-$ ,



, or

; and,  $m$  is independently an integer

from 2 to 12;  $R^1$  is independently H,  $C_{1-8}$  alkyl group, or  $C_{1-6}$  alkanol group.

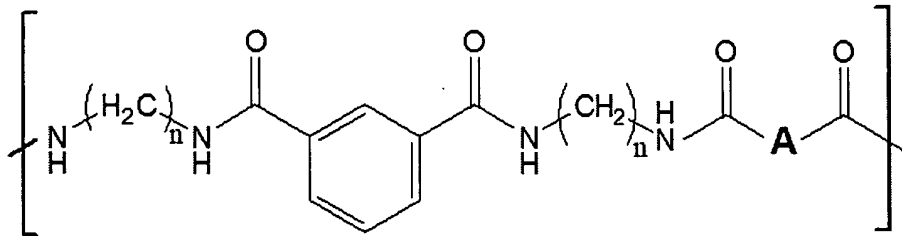
**【代表圖】**

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

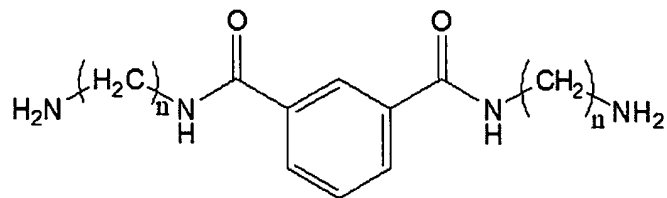
無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



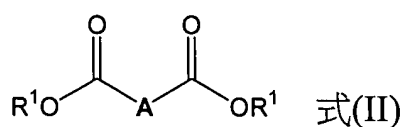
## 申請專利範圍

1. 一種共聚物，係一組合物的反應產物，該組合物包含一第一單體與一第二單體，其中該第一單體具有式(I)所示結構



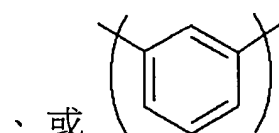
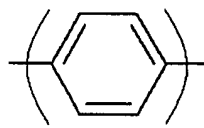
式(I)

其中，n係獨立擇自2-6的正整數；以及第二單體具有式(II)所示結構



式(II)

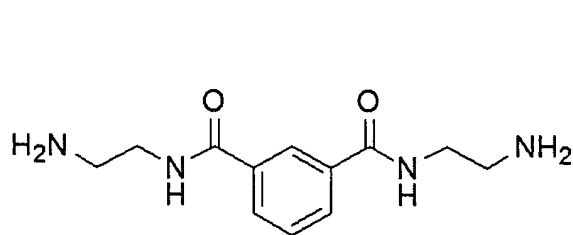
其中，其中A係為  $-(CH_2)_m-$ 、



、或

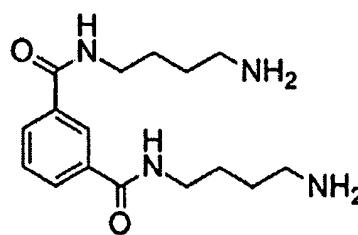
，m係擇自2-12的正整數，且R<sup>1</sup>為H、C<sub>1-8</sub>烷基、或C<sub>1-6</sub>烷醇基(alkanol group)。

2. 如申請專利範圍第1項所述之共聚物，其中該第一單體



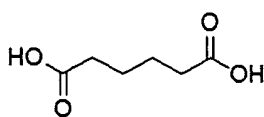
係

、或

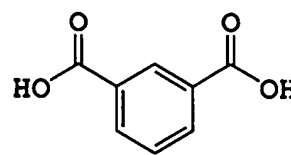
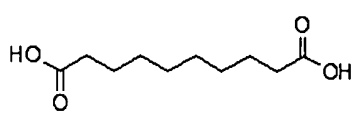


。

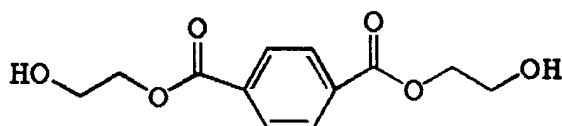
3. 如申請專利範圍第1項所述之共聚物，其中該第二單體



係

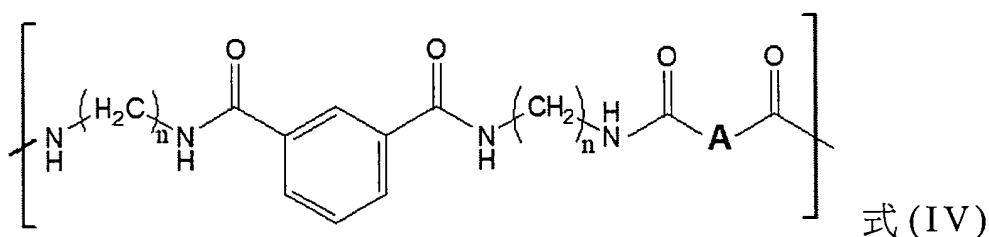


、或

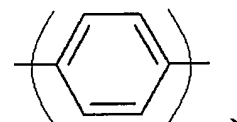


。

4. 如申請專利範圍第1項所述之共聚物，其中該共聚物具有如式(IV)所示結構的重複單元

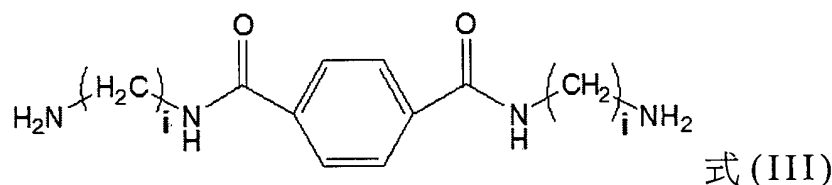


其中，n係獨立擇自2-6的正整數，A係為 $-(CH_2)_m-$ 、



或 ，且m係擇自2-12的正整數。

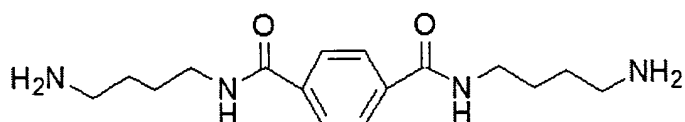
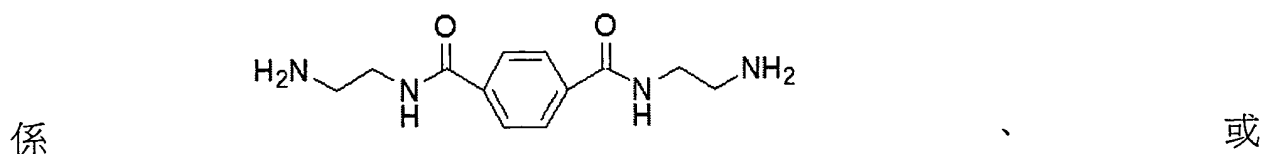
5. 如申請專利範圍第1項所述之共聚物，其中該組合物更包含一第三單體，其中該第三單體具有式(III)所示結構



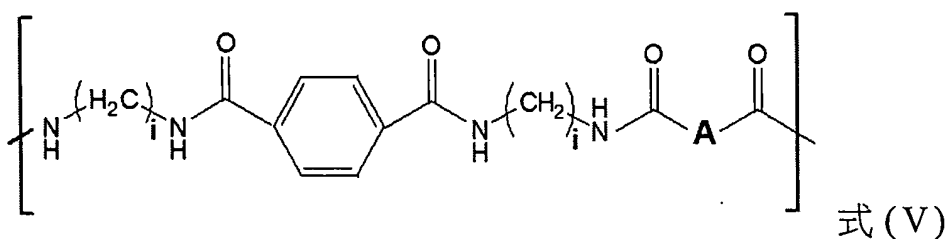
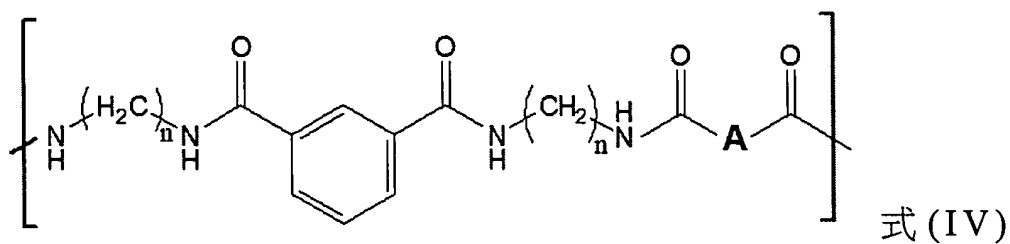
其中，i係獨立擇自2-6的正整數。

6. 如申請專利範圍第5項所述之共聚物，其中該第一單體與該第三單體的莫耳比係介於1:9至9:1。

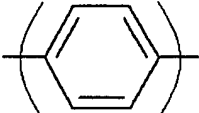
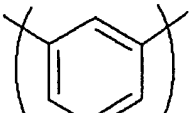
7. 如申請專利範圍第5項所述之共聚物，其中該第三單體



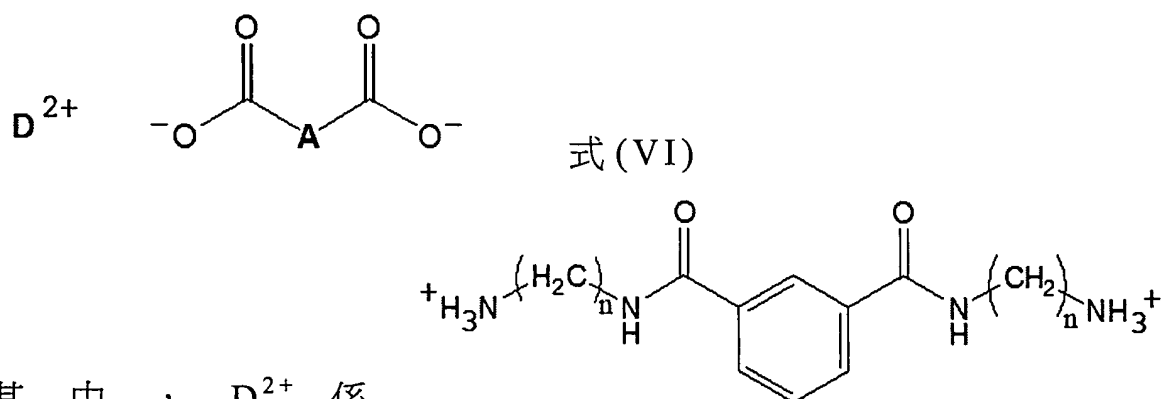
8. 如申請專利範圍第5項所述之共聚物，其中該共聚物具有如式(IV)及式(V)所示結構的重複單元



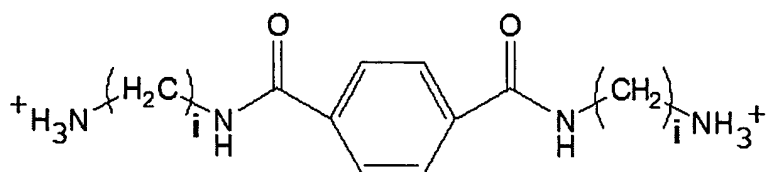
其中，i係獨立擇自2-6的正整數，n係獨立擇自2-6的正整數，A

係為  $-(\text{CH}_2)_m-$ 、、或 ，且m係擇自2-12的正整數。

9. 一種雙胺雙羧鹽，其係為具有式(VI)所示結構的化合物：

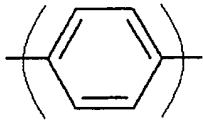
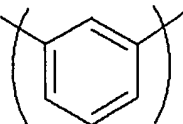


其中， $\text{D}^{2+}$  係

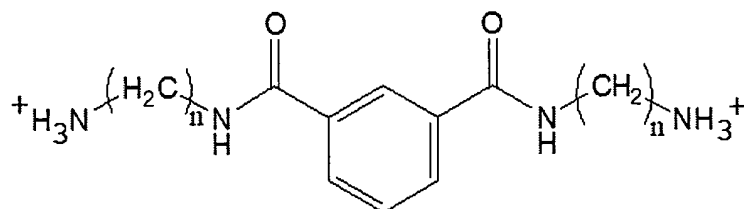


、或上述之組合，i係獨

立擇自 2-6 的正整數， $n$  係獨立擇自 2-6 的正整數， $A$  係為

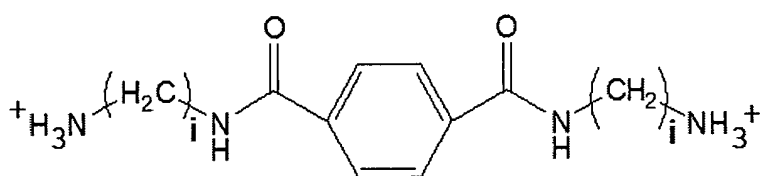
$-(CH_2)_m-$ 、、或 ，且  $m$  係擇自 2-12 的正整數。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之雙胺雙羧鹽，其中該  $D^{2+}$

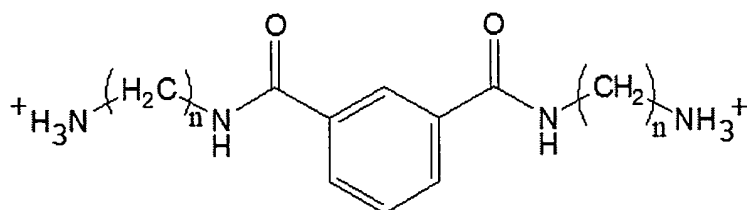


係

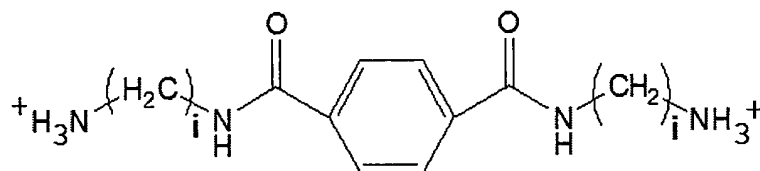
及



且



與

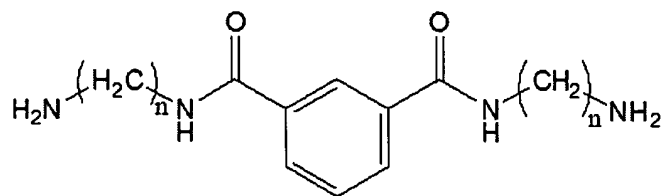


之當量比為 1:9 至 9:1。

11. 一種共聚物的製備方法，用以形成申請專利範圍第 1 項所述共聚物，包含：

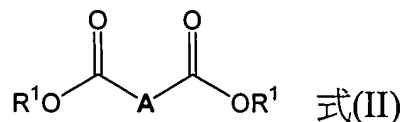
將一組合物形成一雙胺雙羧鹽；以及

對該雙胺雙羧鹽進行一加熱反應，得到該共聚物，其中該組合物包含一第一單體與一第二單體，其中該第一單體具有式 (I) 所示結構

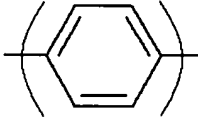
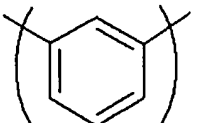


式(I)

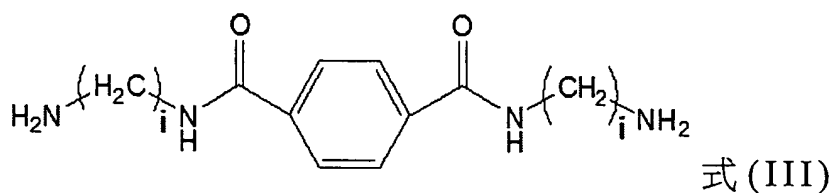
其中， $n$ 係獨立擇自2-6的正整數；以及第二單體具有式(II)所示結構



式(II)

其中，其中A係為 $-(CH_2)_m-$ 、、或， $m$ 係擇自2-12的正整數，且 $R^1$ 為H、 $C_{1-8}$ 烷基、或 $C_{1-6}$ 烷醇基(alkanol group)。

12. 如申請專利範圍第11項所述之共聚物的製備方法，其中該組合物更包含一第三單體，其中該第三單體具有式(III)所示結構



式(III)

其中， $i$ 係獨立擇自2-6的正整數。