

400349

400349

年 月 日

修正

公告

申請日期：87.9.16

案號：87115438

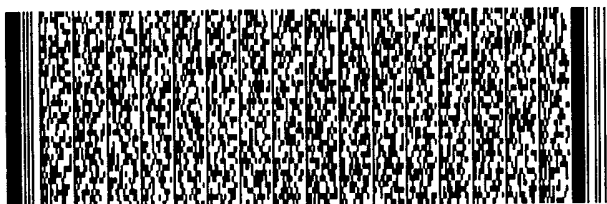
類別：

C08G69/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	共聚醯胺及共聚醯胺組合物及其製備方法
	英文	COPOLYAMIDES AND COPOLYAMIDE COMPOSITIONS, AND PROCESS OF MANUFACTURE
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 布隆迪爾 菲利普 2. 蒙坦納利 茲博特 3. 布萊佛德 茲爾利 4. 威斯 麥可
	姓名 (英文)	1. BLONDEL PHILIPPE 2. MONTANARI THIBAUT 3. BRIFFAUD THIERRY 4. WERTH MICHAEL
	國籍	1. 法國 2. 法國 3. 法國 4. 德國
	住、居所	1. 法國本納市雷蒙裘利區聖密雪2號 2. 法國本納市茲爾斯路37號 3. 法國本納市茲爾斯路37號 4. 法國本納市保羅溝古思路7號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 法商艾富艾杜成股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ELF ATOCHEM S. A.
	國籍	1. 法國
	住、居所 (事務所)	1. 法國普第歐克斯市米契勒區4&8
	代表人 姓名 (中文)	1. 亨利. 尼爾
	代表人 姓名 (英文)	1. HENRY NEEL



400349

400349

年 月 日

修正

公告

申請日期：87.9.16

案號：87115438

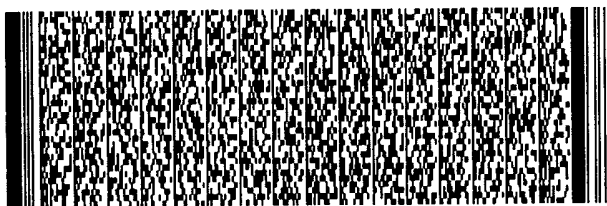
類別：

C08G69/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	共聚醯胺及共聚醯胺組合物及其製備方法
	英文	COPOLYAMIDES AND COPOLYAMIDE COMPOSITIONS, AND PROCESS OF MANUFACTURE
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 布隆迪爾 菲利普 2. 蒙坦納利 茲博特 3. 布萊佛德 茲爾利 4. 威斯 麥可
	姓名 (英文)	1. BLONDEL PHILIPPE 2. MONTANARI THIBAUT 3. BRIFFAUD THIERRY 4. WERTH MICHAEL
	國籍	1. 法國 2. 法國 3. 法國 4. 德國
	住、居所	1. 法國本納市雷蒙裘利區聖密雪2號 2. 法國本納市茲爾斯路37號 3. 法國本納市茲爾斯路37號 4. 法國本納市保羅溝古思路7號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 法商艾富艾杜成股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ELF ATOCHEM S. A.
	國籍	1. 法國
	住、居所 (事務所)	1. 法國普第歐克斯市米契勒區4&8
	代表人 姓名 (中文)	1. 亨利. 尼爾
	代表人 姓名 (英文)	1. HENRY NEEL



400349

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 丹奇 派崔克
	姓 名 (英文)	5. DANG PATRICK
	國 籍	5. 法國
	住、居所	5. 法國本納市俊迪拉法倫迪大道7號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利

法國 FR

申請日期

1997/09/18 9711647

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼



五、發明說明 (2)

低(在組合物77/23重量之CoPA 12/11之情況下為160℃)且結晶度太低。此低度結晶性提供良好透明度,但會損害熱機械性及化學抗性。

日本專利申請案JP-A-04 325 159號係關於11/12或12/11 CoPAs,其可用於血袋之製造;特殊重量組合物65/35及82/18例示11/12及12/11 CoPAs;在二種情況下熔點均為160℃。

圖式簡單說明

圖1及2分別顯示作為加入實例6(比較性),4,5(比較性)及3之(共)聚醯胺之BBSA之百分比函數之撓曲模數(MPa)中之變化,及此相同(共)聚醯胺作為溫度函數之彈性之變化。

圖1顯示共聚醯胺12/11加入塑化劑更具撓性。結果,全部塑化劑量可被減少以達到目標之最後撓性。

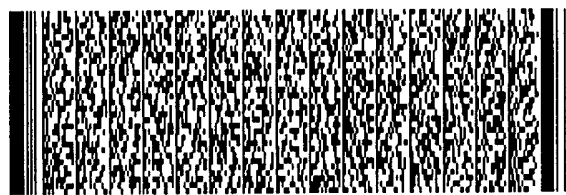
圖2顯示在共聚醯胺12/11之情況下延性/脆性轉變之降低。

因此,本發明之主要標的物首先為共聚醯胺,由下列混合物之聚縮所造成:

- 十二烷內醯胺(L12)或12-胺基十二烷酸(A12);與
- 11-胺基十一烷酸,

其特徵為,單體L12或A12表示1至15%或85至99重量%混合物,下列關係被證實,以熔點(mp)作為組合物之函數,源自單體A12及L12之單位分別為主要部份或次要部份:

- (1) A12或L12為主要部份: 熔點(℃) $\geq 176 - 0.567x$
(%A11)



五、發明說明 (1)

本發明係關於共聚醯胺熱塑性樹脂，其製造及其應用作為樹脂，其在低溫下對衝擊有抗性，且其具有良好撓性，特別在塑化劑存在下。

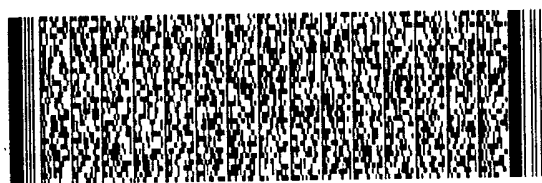
基於11-胺基十一烷酸(A11)之均聚物之聚醯胺樹脂(對此等均聚物亦可簡稱為(PA11))及基於12-胺基十二烷酸(A12)或十二烷內醯胺(L12)之均聚物者(對此等均聚物亦可簡稱為(PA12))均具有良好特性，如對化學侵襲之抗性、撓性、由於低水份吸取之良好形穩性、良性彈性，特別在低溫下及良好擠製性。

在上述應用之情況下，目前已進行研究，對於如何進一步改良低溫彈性之特性及柔韌性，特別在塑化劑加入共聚醯胺時，並朝向較低溫度改變延性/脆性轉變。

申請人傾發現此標的可用源自A12或L12之單位改變PA11，反之，用源自A11之單位改變PA12而達成，所得共聚醯胺之單體組合物(共聚醯胺分別可簡稱為CoPA 11/12及CoPA 12/11)更在極精確範圍內，該共聚醯胺顯示熔點在亦極精確範圍內。另外，本發明之其他優點為CoPA 11/12共聚醯胺相對於均聚物樹脂變成更透明。

就申請人所知，共聚醯胺顯示習知文件從未說明之下示特性：

由72至82重量%，較佳為77重量%L12或A12與28至18重量%，較佳為23重量%A11之混合物之聚合所得之共聚醯胺述於德國專利申請案DE-A-2 147 420號。然而，此等CoPA 12/11型之共聚醯胺目前無法使用，因為其太柔軟熔點太



五、發明說明 (15)

實例10至17

實例3, 4, 5(比較性)及6(比較性)之樹脂以表2所示之量與正丁基苯磺醯胺(BBSA)塑化劑混合(實例10至17)。

各種所得樹脂之特性示於表2。



五、發明說明 (2)

低(在組合物77/23重量之CoPA 12/11之情況下為160℃)且結晶度太低。此低度結晶性提供良好透明度,但會損害熱機械性及化學抗性。

日本專利申請案JP-A-04 325 159號係關於11/12或12/11 CoPAs,其可用於血袋之製造;特殊重量組合物65/35及82/18例示11/12及12/11 CoPAs;在二種情況下熔點均為160℃。

圖式簡單說明

圖1及2分別顯示作為加入實例6(比較性),4,5(比較性)及3之(共)聚醯胺之BBSA之百分比函數之撓曲模數(MPa)中之變化,及此相同(共)聚醯胺作為溫度函數之彈性之變化。

圖1顯示共聚醯胺12/11加入塑化劑更具撓性。結果,全部塑化劑量可被減少以達到目標之最後撓性。

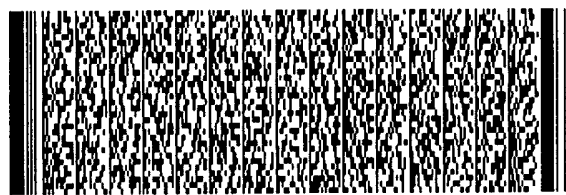
圖2顯示在共聚醯胺12/11之情況下延性/脆性轉變之降低。

因此,本發明之主要標的物首先為共聚醯胺,由下列混合物之聚縮所造成:

- 十二烷內醯胺(L12)或12-胺基十二烷酸(A12);與
- 11-胺基十一烷酸,

其特徵為,單體L12或A12表示1至15%或85至99重量%混合物,下列關係被證實,以熔點(mp)作為組合物之函數,源自單體A12及L12之單位分別為主要部份或次要部份:

- (1) A12或L12為主要部份: 熔點(℃) $\geq 176 - 0.567x$
(%A11)

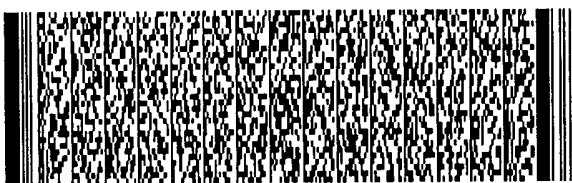


五、發明說明 (3)

(2) A12 或 L12 為次要部份：熔點(°C) $\geq 187 - 0.5x(\%A12$
或 L12)

該熔點係藉取得以差示熱分析中以 10 °C / 分鐘之加熱速率供二次加熱所得之放熱信號之尖峯來測定。("尼龍塑膠品手冊", ed. M. I. Kohan Hanser Publisher 1995, 70 與 140 頁)。

特別是，根據本發明之共聚醯胺之熔點在源自單體 L12 或 A12 為主要部份之單位(CoPA 12/11)之情況下為 167.5 與



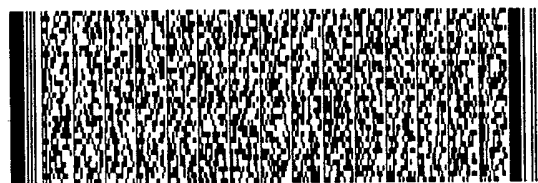
五、發明說明 (3)

178 °C 之間，在源自單體L12或A12為次要部份之單位(CoPA 11/12)之情況下為179.5與190 °C 之間。

共聚醯胺之分子質量係藉在25 °C 及0.5 g/dl 之濃度下於間甲酚中之其固有粘度(η_{inh})表示(關於溶液粘度之定義，可參考"尼龍塑膠品手冊"ed. M.I. Kohan Hanser Publishers 1995, 80 頁)。根據本發明之共聚醯胺之固有粘度為1.1與2.00 之間，較佳為1.3與2.00 之間，最佳為1.45與2.00 之間。

本發明亦具有聚醯胺組合物作為主要標的物，其係藉至少一上述定義之共聚醯胺與至少一選自塑化劑、衝擊添加劑、磷酸、亞磷酸或磷氨酸或其酯或鈉或鉀鹽或此等產品之組合之添加劑(此等亞磷酸衍生物作為安定劑、觸媒及添加劑供控制分子質量)、染料、顏料、光學亮光劑、抗氧化劑、紫外線安定劑、鏈限制物及補強填料，及/或至少一個其他熱塑性(共)聚合物化合物所得。

塑化劑可為聚醯胺領域中已知之任何塑化劑且特別選自苯磺醯胺衍生物，如正丁基苯磺醯胺(BBSA)("Ucemid A") 乙基甲苯磺醯胺("Santicizer 8")或N-環己基甲苯磺醯胺("Santicizer 1H")、羥基苯甲酸之酯類，對羥基苯甲酸2-乙基己酯及對羥基苯甲酸2-癸基己基，內醯胺類如己內醯胺及N-甲基吡咯烷酮，四氫呋喃醇之酯類或醚類，如寡乙烯氧基四氫呋喃醇，及檸檬酸或羥基丙二酸之酯類，如丙二酸寡乙烯氧酯。特佳之塑化劑為正丁基苯磺醯胺(BBSA)。



五、發明說明 (4)

塑化劑之量通常範圍為相對於共聚醯胺與塑化劑之混合物最多為15重量%。

在將BBSA塑化劑加入根據本發明之共聚醯胺之情況下，關於熔點(mp)作為組合物之函數與加入之BBSA塑化劑之量，可證實下列關係，源自單體A12或L12之單位分別為主要部份或次要部份：

(1) A12或L12為主要部份： $mp(^{\circ}C) \geq 176 - 0.567 \times (\%A11) - 0.51 \times (\%BBSA)$

(2) A12或L12為次要部份： $mp(^{\circ}C) \geq 187 - 0.5 \times (\%A12 \text{ 或 } L12) - 0.54 \times (\%BBSA)$

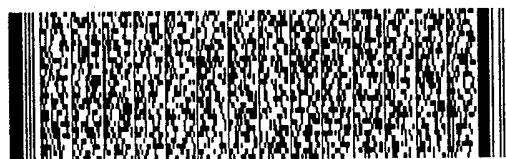
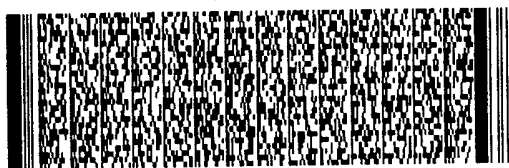
此等關係應用於單體(分別為A11與A12或L12)及/或BBSA之含量相對於共聚醯胺最多15重量%之情況

衝擊添加劑為，例如：

1. 聚烯烴類，其可被定義為包含烯烴單位如乙烯、丙烯、1-丁烯或任何其他 α -烯烴單位之聚合物；可述之例為：

- 聚烯烴類如LDPE，HDPE，LLDPE或VLDPE，
- 聚丙烯，
- 乙烯/丙烯共聚物，
- PES，特別是VLDPE，以金屬花作為催化劑獲得，
- 與至少一個選自不飽和羧酸之鹽或酯或不飽和羧酸之乙烯酯之化合物之乙烯共聚物。

可特別述及LLDPE，VLDPE，聚丙烯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物及乙烯/(甲基)丙烯酸烷酯共聚物；聚烯烴之密度最



五、發明說明 (5)

好在0.86與0.965之間，其MFI(熔物流動指數)在0.3與40之間，

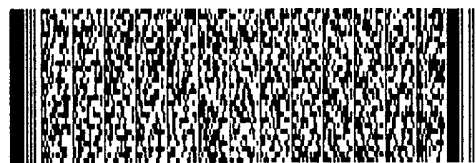
2. 成塊共聚物，如乙烯-丙烯橡膠共聚物(EPR)，苯乙烯-b-丁二烯-b-苯乙烯(SBS)共聚物，苯乙烯-b-異丙烯-b-苯乙烯(SIS)共聚物，乙烯-b-丙烯-b-二烯(EPDM)共聚物、乙烯-b-丙烯-b-丁二烯或異丙烯共聚物及苯乙烯-b-乙烯-丁烯-b-苯乙烯(SEBS)共聚物，如由Shell公司銷售名稱為"Kraton"之共聚物，
3. 官能化聚烯烴，其可被定義為包含 α -烯烴單位與環氧化物或羧酸或羧酸酐單位之聚合物。

可述及之例為聚烯烴1及成塊聚合物2，用不飽和環氧化物，如(甲基)丙烯酸甘油酯，及/或用羧酸，如(甲基)丙烯酸，及/或用不飽和羧酸之酐，如順丁烯二酸酐接枝。

亦可述及：

- 乙烯、不飽和環氧化物及視需要不飽和羧酸之酯或鹽或飽和羧酸之乙烯酯之共聚物。其例為乙烯/醋酸乙烯酯/(甲基)丙烯酸甘油酯共聚物或乙烯/(甲基)丙烯酸酐酯/(甲基)丙烯酸甘油酯共聚物；關於後者之例可述及由Elf Atochem公司銷售名稱為"Lotader"者；
- 乙烯、不飽和羧酸及/或可用金屬(Zn)或鹼金屬(Li)局部中和之不飽和羧酸之酐及視需要不飽和羧酸之酯或飽和羧酸之乙烯酯之共聚物。其例為乙烯/醋酸乙烯酯/順丁烯二酸二酸酐共聚物或乙烯/(甲基)丙烯酸酐酯

二



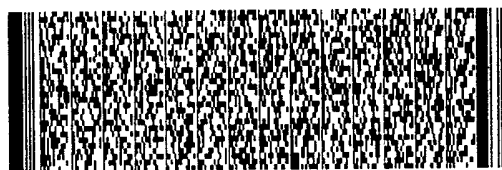
五、發明說明 (6)

或芳酯/順丁烯二酸酐共聚物或乙烯/Zn或Li(甲基)丙烯酸/順丁烯二酸酐共聚物；

- 聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物，用不飽和羧酸之酐接枝或共聚合，然後用單胺聚醯胺(或聚醯胺寡聚物)縮合。此等產品述於歐洲專利EP 342 066號中。

官能化聚烯烴最好選自乙烯/醋酸乙烯酯/順丁烯二酸酐共聚物，以丙烯為主要部份，用順丁烯二酸酐接枝然後用單胺聚醯胺6或單胺己丙醯胺寡聚物縮合之乙烯/丙烯共聚物。

亦特別述及乙烯-(甲基)丙烯酸烷酯或芳酯-不飽和二羧酸之酐共或三元聚合物，包含77至99.2莫耳%至少一個衍生自乙烯之單位，0至20莫耳%至少一個衍生自(甲基)丙烯酸烷酯或芳酯及0.8至3莫耳%至少一個衍生自不飽和二羧酸之酐之單位，並具有依照NFT標準51-016 (190 °C/2.16 kg 負荷)測定之熔物指數在0.1與400 g/10分鐘；對於此等三元聚合物之丙烯酸或甲基丙烯酸烷酯形成部份之烷基，其可為直，分支或環狀並包含最多10個碳原子；關於此等三元聚合物之組合物之(甲基)丙烯酸烷酯形成部份之例，可述及丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸乙酯；特別是丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸甲酯；關於此等共或三元聚合物定義之不飽和二羧酸之酐形成部份之例，可述及依康酐、檸康酐、2-甲基順丁烯二酸酐、2,3-二甲基順丁烯二酸酐、雙號[2.2.2]辛基-5-烯-2,3-



五、發明說明 (7)

二羧酸酐，較佳為順丁烯二酸酐；關於此等不飽和二羧酸三元聚合物之乙烯-(甲基)丙烯酸烷酯-酐之較佳例，可述及由Elf Atochem公司銷售名稱為"Lotader"者。

4. 離聚物，乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物，如DuPont公司銷售名稱為"Surlyn"者。

可述及之顏料之例為二氧化鈦、碳黑、氧化鈷、氧化鐵、鈦酸鎳及有機顏料如酞青及蒽醌衍生物。

噻吩衍生物可述及光學亮光劑。

抗氧化劑為，例如，與碘化鉀組合之碘化銅及受阻酚與受阻胺衍生物。

可述及之紫外線安定劑為間苯二酚衍生物、苯并三唑或水楊酸化物。

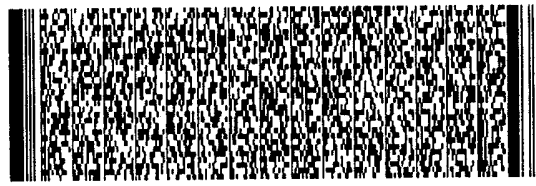
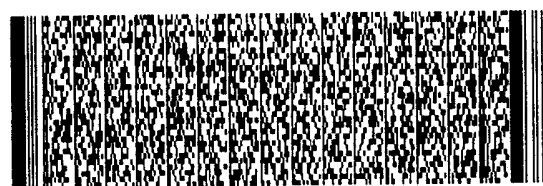
可用之鏈限制為單羧酸或二羧酸或脂肪單胺或二胺。

補強填料之例為矽灰石、微球體、滑石、雲母、石英、雲母與氯化物之混合物，已知稱為"plastorite"，碳酸鈣及/或鎂、玻璃纖維、氮化硼纖維及碳纖維。

其他熱塑性(共)聚合物為，例如，聚烯烴類(聚乙烯，聚丙烯)、聚酯類(聚(對酞酸二乙酯)、聚(對酞酸二丁酯))，其他聚醯胺樹脂(PA6或PA6.6)及含氟樹脂如聚(亞乙烯基氟)。

根據本發明之具有以源自L12或A12之單位為主要部份組合物之共聚醯胺可根據用酸A11加入起始混合物之改良方式製造PA12之一般連續或不連續方法製造。例如，可採用歐洲專利EP-530 592號及EP-668 309號之習知連續方法供

二



五、發明說明 (8)

12/11 CoPas 之製造。其製程如下：

12/11 CoPA 之製備

在攪拌過熱壓器內，由單體之混合物與相對於該混合物 4 至 15 重量% 去離子水，必要時，塑化劑及/或至少一個前述之其他添加劑所構成之裝料在 260 °C 與 300 °C 之間，較佳為 275 °C 與 290 °C 之間，於自生壓力條件下加熱一段時間，視溫度及壓力條件而定，加熱 2 至 5 小時，較佳為 2 1/2 至 4 小時，以實施單體之轉化(聚縮合作用)，然後反應器在穩定溫度下解壓 30 至 60 分鐘，較佳為 45 至 55 分鐘，至周圍壓力，對於高溫及壓力尖峯之期間，在使用酸 A12 之情況下，可縮短 1 小時，對於所得共聚醯胺，可作為熔物與至少一個上述定義之添加劑摻合，以得聚醯胺組合物。

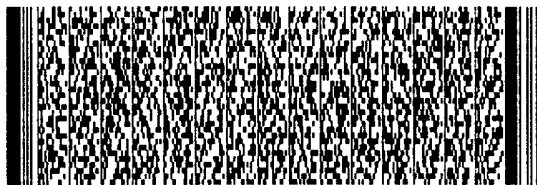
在單體轉化階段，視溫度與裝入之水量而定，壓力可到達 15 與 40 巴之間，較佳為 25 與 32 巴之間。混合物保持在此等條件下，直到未水解 L12 之含量低於 2 重量%，較佳為低於 0.5 重量% 為止，以確保良好樹脂品質。

在解壓階段後，共聚醯胺係藉經底部閥排出反應器而得，冷卻水中之(蘆葦狀物)reed，及粒化。

共聚醯胺於一般乾燥顆粒之裝備中被乾燥成水份含量通常低於 0.25 重量%。固有粘度符合上述標準。殘餘 L12 含量通常低於 1.0 重量%，較佳為低於 0.5 重量%。

根據特別希望之特性，樹脂可採用傳統化工具，較佳為連續單或雙螺面摻合器，以加入上述添加劑於熔融樹脂相中(特別是塑化劑)，及將其儘可能分散。

二



五、發明說明 (9)

根據本發明之具有大部份源自A11單位之組合物之共聚醯胺可根據以酸A12或內醯胺L12加入起始混合物之改良來製造PA11之不連續傳統方法製造。其製程如下：

CoPA 11/12之製備，次要部份之單體被加入酸A12之形式

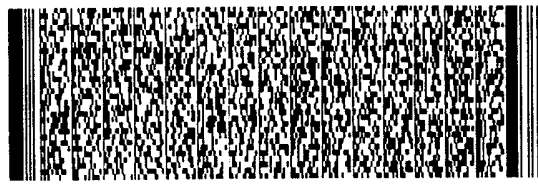
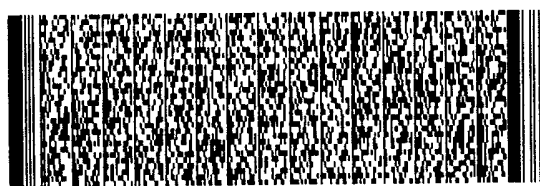
由單體混合物與相對於該混合物6至20重量%，較佳為10至16重量%去離子水，必要時，塑化劑及/或至少一個上述其他添加劑所組成之裝料，在混合物溶化後，於攪拌過熱壓器中在220與260℃之間，較佳為230與240℃之間，於自生壓力條件中加熱1小時30分鐘至3小時30分鐘，較佳為2小時30分鐘。反應器被解壓至周圍壓力歷約2小時，然後聚合在240與280℃間，較佳為250與270℃間，在惰性氣體清除下或藉施加真空30至180分鐘，較佳為50至90分鐘，更佳為60至75分鐘完成，對所得共聚物，可作為熔物與至少一個上述定義之添加劑摻合。

在單體轉化階段時，一旦起始混合物溶化進行攪拌，壓力到達7與30巴間之值，端視溫度與加入之水量而定。在壓力超過30巴之情況，其可由反應器之稍微解壓而調整。

在解壓後，共聚醯胺係經底部閥排出反應器而得，蘆葦狀物冷卻於水中並粒化。乾燥過樹脂符合上述殘餘內醯胺含量之相同標準。

在所有情況下，所得顆粒可與至少一個上述舉例特別是熱塑性之其他(共)聚合物混合。

CoPA 11/12之製備，次要部份之單體被加入內醯胺L12形式



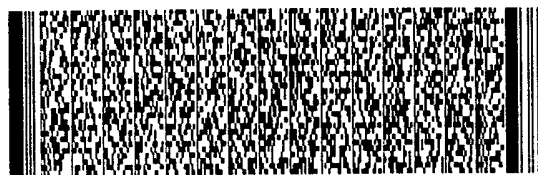
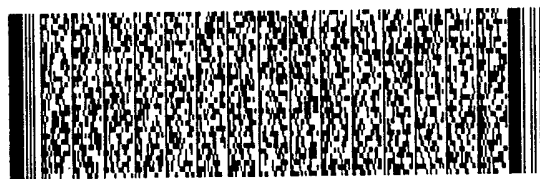
五、發明說明 (10)

由單體混合物與相對於該混合物0至20重量%，較佳為4至10重量%去離子水，必要時，塑化劑及/或至少一個上述其他添加劑所組成之裝料，在混合物溶化後，於攪拌過熱壓器中在250與300℃之間，較佳為260與285℃之間，於自生壓力條件中加熱2至5小時，較佳為2至4小時。在此單體轉化階段時，一旦起始混合物熔化時進行攪拌，壓力到達15與60巴之間之值，端視溫度與加入之水量而定。在壓力超過30巴之情況，較好藉反應器之解壓將壓力調至30巴。反應器被解壓至周圍壓力歷約2小時，然後聚合在240與300℃間，較佳為270與285℃間，在惰性氣體清除下或藉施加真空30至180分鐘，較佳為50至90分鐘，更佳為60至75分鐘完成，對所得共聚物，可作為熔物與至少一個上述定義之添加劑摻合。

在解壓後，共聚醯胺係經底部閥排出反應器而得，蘆葦狀物冷卻於水中並粒化。乾燥過樹脂符合上述殘餘內醯胺含量之相同標準。

本發明亦關於上述定義之共聚醯胺或上述定義之聚醯胺組合物之應用至：

- 在具塑化劑之共聚醯胺組合物之情況下，供運送溶劑或燃料型之液體之撓性管之擠製；
- 特別在高溫條件下，供運送液體如石油、溶劑或水之剛性管之擠製；
- 應用塗佈或藉浸漬於液化樹脂粉之技術，提供金屬塗料抗蝕性；



五、發明說明 (11)

- 在高溫下對氣體壓力抗拒之撓性管之擠製(壓縮空氣剎車)；
- 具有良好低溫彈性之物體之模製；
- 藉共聚醯胺或聚醯胺組合物粉之旋轉模製之物體製造；
- 根據本發明之共聚醯胺與一種或以上聚烯烴組合之極撓性管之擠製；
- 共聚醯胺或共聚醯胺組合物之層與至少一另放熱塑性樹脂層組合之管之擠製；
- 撓性膜或剛硬片材之擠製。

下列實例所示本發明，但不受其範圍所限制。

實例1：共聚醯胺11/12 (95/5)之製備

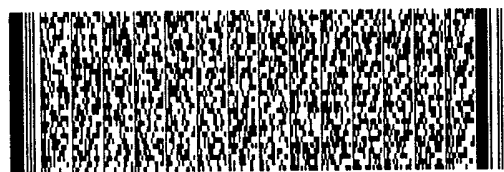
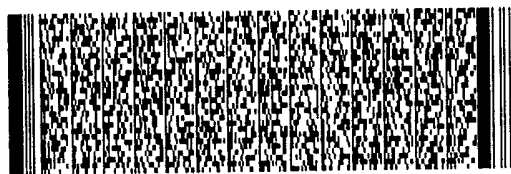
28.50 kg 11-胺基十二烷基及7.0升水加入可攪拌之100升不銹鋼熱壓器內。將混合物加熱至220℃歷80分鐘。熔融與攪拌過混合物於自生壓力條件下保持在220與235℃之間歷80分鐘。壓力到達22巴。其次，反應器被解壓至周圍壓力歷3小時。聚合作用係藉實施稍微氮清除及藉15轉動/分鐘下攪拌1小時20分鐘而完成。結果，樹脂經反應器底部閥及藉水中冷卻獲得蘆葦狀物之形式。

所得樹脂之特徵及特性示於下表1。

實例2：共聚醯胺11/12 (90/10)之製備

除了加入11-胺基十一烷酸與12-胺基十二烷酸(分別為27.00 kg與3.00 kg)以外，如實例1之程序。

所得樹脂之特徵及特性示於下表1。



五、發明說明 (12)

實例3：共聚醯胺12/11 (94/6)之製備

將280 kg 十二烷內醯胺、21 kg 水與18 kg 11-胺基-十一-烷酸加入攪拌過熱壓器型之960升反應器內。在用氮清除後，熔融混合物在280℃下加熱與攪拌3小時45分鐘。壓力到達30巴。其次，反應器被緩慢解壓歷5小時。解壓結束後，將溫度降至270℃。聚合作用在氮清除下在270℃下歷2小時完成。樹脂以用水冷卻及剝開之蘆葦狀物之形式經底部閥排放。

所得樹脂之特徵及特性示於下表1。

實例4：共聚醯胺12/11 (88/12)之製備

除了加入十二烷內醯胺及11-胺基-十一-烷酸(分別為265 kg及36 kg)以外，如實例3之程序。

所得樹脂之特徵及特性示於下表1。

實例5(比較性)：聚醯胺12之製備

除了加入300 kg 十二烷內醯胺之單體以外，如實例3之程序。

所得樹脂之特徵及特性示於下表1。

實例6(比較性)：聚醯胺11之製備

除了加入11-胺基-十一-烷酸之單體以外，如實例1之程序。

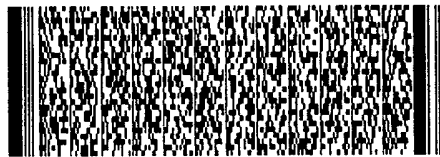
所得樹脂之特徵及特性示於下表1。

實例7：高粘度共聚醯胺12/11 (88/12)之製備

除了聚縮合期間增至3小時以外，如實例4之程序。

所得樹脂之特徵及特性示於下表1。

二



五、發明說明 (13)

實例8：高粘度共聚醯胺12/11 (94/6)之製備

除了聚縮合期間增至3小時以外，如實例3之程序。

所得樹脂之特徵及特性示於下表1。

實例9：高粘度聚醯胺12之製備

除了聚縮合期間增至3小時以外，如實例5之程序。

所得樹脂之特徵及特性示於下表1。



表1

實例	單體(1)重量比	標示	固有粘度	熔點 (°C)	共(聚合物)		抗張試驗(4) 屈服應力 (MPa)	破裂伸長度 (%)
					在40°C下 凹口衝擊強度 (2) (kJ/m ²)	撓曲模數(3) (MPa)		
1	A11/A12 95/5	CoPA11/12 (95/5)	1.65	187	16.5	1005	32.8	226
2	A11/A12 90/10	CoPA11/12 (90/10)	1.63	185	16.0	966	32.3	204
3	L12/A11 94/6	CoPA12/11 (94/6)	1.68	174	8.6	1084	38.1	254
4	L12/A11 88/12	CoPA12/11 (88/12)	1.65	171	8.9	959	36.9	245
5 (比較性)	L12	PA12	1.65	177	7.4	1105	38.6	235
6 (比較性)	A11	PA11	1.65	189	14.0	1010	40.0	280
7	L12/A11 88/12	CoPA12/11 (88/12) 高粘度	1.88	170	9.8	1055	37.6	168
8	L12/A11 94/6	CoPA12/11 (94/6) 高粘度	1.87	176	10.0	1117	38.9	168
9 (比較性)	L12	PA12 高粘度	1.88	180	7.9	1134	39.6	203

(1) A11 : 11-胺基十一烷酸 ; A12 : 12-胺基十二烷酸 ; L12 : 十二烷內酰胺

(2) ISO標準179/93

(3) ISO標準178/93

(4) ISO標準527-1B

五、發明說明 (14)



五、發明說明 (15)

實例10至17

實例3, 4, 5(比較性)及6(比較性)之樹脂以表2所示之量與正丁基苯磺醯胺(BBSA)塑化劑混合(實例10至17)。

各種所得樹脂之特性示於表2。



表 2

實例	混合物之組合物		在 40°C 下四口衝擊強度 (kJ m ⁻²)	撓曲模數 (MPa)	抗張試驗	
	實例之樹脂	BBSA 之比例			屈曲應力 (MPa)	破裂伸長度 (%)
10	3[CoPA12/11 (94/6)]	7% *	4.8	417	27.7	244
11	4[CoPA12/11 (88/12)]	7%	5.8	384	26.2	276
12(比較性)	5(比較性)[PA 12] (PA 12]	7%	4.8	530	28.6	261
13	3[CoPA12/11 (94/6)]	12%	4.2	323	24.1	285
14	4[CoPA12/11 (88/12)]	12%	4.5	301	22.5	301
15(比較性)	5(比較性) [PA12] [PA12]	12%	4.1	375	25.0	286
16(比較性)	6(比較性) [PA11] [PA11]	7%	10.0	410	30.0	296
17(比較性)	6(比較性) [PA11]	12%	4.5	300	26.8	305

* BBSA 之百分比以相對於樹脂提供



五、發明說明 (17)

實例18至23：管之擠製

以實例10至15之塑化組合物，在
190-200-220-230-230-230-220-210℃之溫度範圍下，用
Maillefer擠製機擠製各具有外徑為8 mm及內徑為6 mm之
管。

對各管進行之試驗結果示於表3。



表3

實例	實例之塑化 CoPA	DIN 73378在-60°C 之衝擊強度	在40°C之"通用汽車" 衝擊強度	23°C之脆裂應力 (MPa)	100°C之脆裂應力 (MPa)	管牽引-破裂應力 (MPa)	在50 mm(N)下 SAE1045純性強度
18 (比較性)	15 (比較性)	未破裂	5個中一個破裂	24	8.5	30.4	14
19 (比較性)	12 (比較性)	未破裂	未破裂	30.6	10.1	36.5	18
20	13	未破裂	未破裂	25.6	8.9	29.6	14
21	10	未破裂	未破裂	30.1	9.7	34.1	17
22	14	未破裂	5個中一個破裂	24.4	8.2	27.9	13
23	11	未破裂	未破裂	28.5	8.7	31.4	17

五、發明說明 (18)



五、發明說明 (19)

實例24至27

實例之樹脂以表4所示之量與BBSA及Lotader 3410混合
(實例24至27)。

各種所得樹脂之特性示於表4。



表 4

實例	混合物之組合物			撓曲模數MPa (3)	在-40°C之凹口衝擊強度 kJ/m ² (2)
	實例之樹脂	BBSA之比例 (%)	Lotader 3410 (衝擊添加劑) %		
24 (比較性)	PA12 (固有粘度=1.69 dl/g)	7.5	12	360	11
25	CoPA 12/11 (94/6) (固有粘度=1.60 dl/g)	6	12	360	11
26 (比較性)	PA12 (固有粘度=1.36 dl/g)	7.5	12	350	3.4
27	CoPA 12/11 (固有粘度=1.37 dl/g)	6	12	350	5

(3) ISO標準 178/93

(2) ISO標準 179/93

五、發明說明 (20)

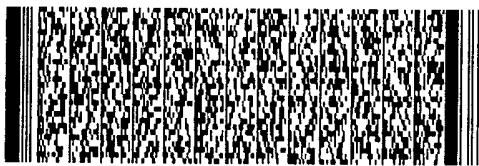


五、發明說明 (21)

實例11與15(比較性)之比較顯示，為了獲得類似撓曲模數，CoPA 12/11需要較PA 12均聚物少於5% BBSA。衝擊強度亦改良幾乎50%。

實例24(比較性)與25之比較顯示，對於撓曲模數與衝擊強度之等值，BBSA塑化劑之比例對共聚物12/11 (94/6)較低，另外，固有粘度對PA 12均聚物之1.69 dl/g亦為較低之1.60 dl/g。

實例26(比較性)與27之比較顯示CoPA 12/11需要較低塑化劑，衝擊強度優於PA 12均聚物者，固有粘度及撓曲模數約相同。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：共聚醯胺及共聚醯胺組合物及其製備方法)

此由十二烷內醯胺(L12)或12-胺基十二烷酸(A12)與11-胺基十一烷酸(A11)之混合物之聚縮合所產生之共聚醯胺之特徵為，單體L12或A12佔混合物之1至15重量%或85至99重量%，下列關係被證實，以熔點(mp)作為組合物之函數，源自單體A12及L12之單位分別為主要部份或次要部份：

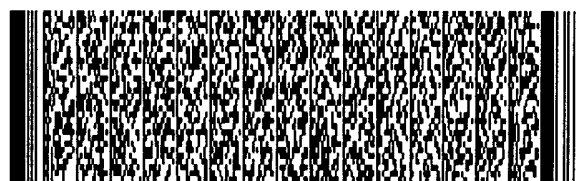
(1) A12或L12為主要部份：熔點(℃) $\geq 176 - 0.567x(\%A11)$

(2) A12或L12為次要部份：熔點(℃) $\geq 187 - 0.5x(\%A12 \text{ 或 } L12)$ ，

該熔點係經由取得在差示熱分析中以10℃/分鐘之加熱速率作第二次加熱操作所得之放熱信號尖峰來測定。

英文發明摘要 (發明之名稱：COPOLYAMIDES AND COPOLYAMIDE COMPOSITIONS, AND PROCESS OF MANUFACTURE)

This copolyamide resulting from the polycondensation of a mixture of dodecanolactam (L12) or of 12-aminododecanoic acid (A12) and of 11-aminoundecanoic acid (A11) is characterized in that the monomer L12 or A12 represents 1 to 15 % or 85 to 99 % by weight of the mixture, the following relationships being verified for the melting points (mp) as a function of the composition, the units originating from the monomer A12 and L12 being in a majority or



四、中文發明摘要 (發明之名稱：共聚醯胺及共聚醯胺組合物及其製備方法)

此由十二烷內醯胺(L12)或12-胺基十二烷酸(A12)與11-胺基十一烷酸(A11)之混合物之聚縮合所產生之共聚醯胺之特徵為，單體L12或A12佔混合物之1至15重量%或85至99重量%，下列關係被證實，以熔點(mp)作為組合物之函數，源自單體A12及L12之單位分別為主要部份或次要部份：

(1) A12或L12為主要部份：熔點(°C) $\geq 176 - 0.567x(\%A11)$

(2) A12或L12為次要部份：熔點(°C) $\geq 187 - 0.5x(\%A12 \text{ 或 } L12)$ ，

該熔點係經由取得在差示熱分析中以10°C/分鐘之加熱速率作第二次加熱操作所得之放熱信號尖峰來測定。

英文發明摘要 (發明之名稱：COPOLYAMIDES AND COPOLYAMIDE COMPOSITIONS, AND PROCESS OF MANUFACTURE)

This copolyamide resulting from the polycondensation of a mixture of dodecanolactam (L12) or of 12-aminododecanoic acid (A12) and of 11-aminoundecanoic acid (A11) is characterized in that the monomer L12 or A12 represents 1 to 15 % or 85 to 99 % by weight of the mixture, the following relationships being verified for the melting points (mp) as a function of the composition, the units originating from the monomer A12 and L12 being in a majority or



四、中文發明摘要 (發明之名稱：共聚醯胺及共聚醯胺組合物及其製備方法)

此種共聚醯胺具有在低溫下之彈性特性及經改良之柔韌性之特性，尤其是在將塑化劑加入其中時。其延性/脆性轉變溫度係朝向較低溫度轉移。

英文發明摘要 (發明之名稱：COPOLYAMIDES AND COPOLYAMIDE COMPOSITIONS, AND PROCESS OF MANUFACTURE)

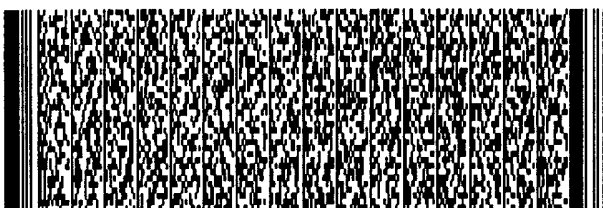
minority respectively:

(1) A12 or L12 in a majority: $mp (^\circ C) \geq 176 - 0.567 \times (\% A11)$

(2) A12 or L12 in a minority: $mp (^\circ C) \geq 187 - 0.5 \times (\% A12 \text{ or } L12)$,

the said melting points being determined by taking the peaks of the exotherm signals obtained in differential thermal analysis with a rate of heating of $10^\circ C/\text{minute}$ for the second heating run.

Such copolyamides have a property of resilience

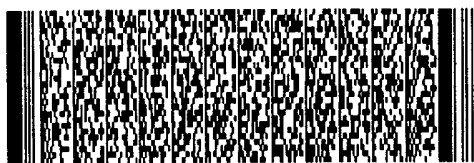


四、中文發明摘要 (發明之名稱：共聚醯胺及共聚醯胺組合物及其製備方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：COPOLYAMIDES AND COPOLYAMIDE COMPOSITIONS, AND PROCESS OF MANUFACTURE)

at low temperature and a property of improved suppleness, especially when plasticizer is added to them. Their ductile/brittle transition temperature is shifted towards a lower temperature.

No figure for the Abstract.



六、申請專利範圍

1. 一種由下列混合物之聚縮合所產生之共聚醯胺，該混合物含

- 十二烷內醯胺(L12)或12-胺基十二烷酸(A12)；與
- 11-胺基十一烷酸(A11)，

其特徵在於，單體L12或A12係佔混合物之1至15重量%或85至99重量%，下列關係被證實，以熔點(mp)作為組合物之函數，源自單體A12及L12之單位分別為主要部份或次要部份：

(1) A12或L12為主要部份：熔點(°C) $\geq 176 - 0.567x$
(%A11)

(2) A12或L12為次要部份：熔點(°C) $\geq 187 - 0.5x$ (%A12或L12)，

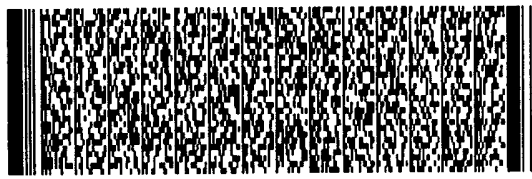
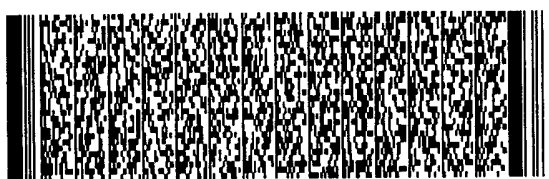
該熔點係經由取得在差示熱分析中以10°C/分鐘之加熱速率作第二次加熱操作所得之放熱信號尖峯來測定。

2. 根據申請專利範圍第1項之共聚醯胺，其中其熔點在源自單體L12或A12之單位為主要部份(CoPA 12/11)之情況下，係在167.5與178°C之間，而在源自單體L12或A12之單位為次要部份(CoPA 11/12)之情況下，係在179.5與190°C之間。

3. 根據申請專利範圍第1項之共聚醯胺，其中其固有粘度在1.1與2.00之間。

4. 根據申請專利範圍第3項之共聚醯胺，其中其固有粘度在1.3與2.00之間。

5. 根據申請專利範圍第3項之共聚醯胺組合物，其中其固有黏度在1.45與2.00之間。



六、申請專利範圍

1. 一種由下列混合物之聚縮合所產生之共聚醯胺，該混合物含

- 十二烷內醯胺(L12)或12-胺基十二烷酸(A12)；與
- 11-胺基十一烷酸(A11)，

其特徵在於，單體L12或A12係佔混合物之1至15重量%或85至99重量%，下列關係被證實，以熔點(mp)作為組合物之函數，源自單體A12及L12之單位分別為主要部份或次要部份：

(1) A12或L12為主要部份：熔點(°C) $\geq 176 - 0.567x$
(%A11)

(2) A12或L12為次要部份：熔點(°C) $\geq 187 - 0.5x$ (%A12或L12)，

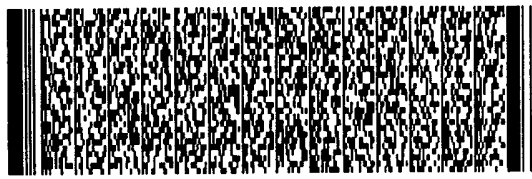
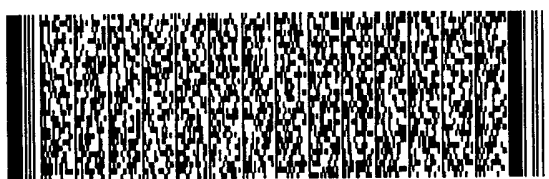
該熔點係經由取得在差示熱分析中以10°C/分鐘之加熱速率作第二次加熱操作所得之放熱信號尖峯來測定。

2. 根據申請專利範圍第1項之共聚醯胺，其中其熔點在源自單體L12或A12之單位為主要部份(CoPA 12/11)之情況下，係在167.5與178°C之間，而在源自單體L12或A12之單位為次要部份(CoPA 11/12)之情況下，係在179.5與190°C之間。

3. 根據申請專利範圍第1項之共聚醯胺，其中其固有粘度在1.1與2.00之間。

4. 根據申請專利範圍第3項之共聚醯胺，其中其固有粘度在1.3與2.00之間。

5. 根據申請專利範圍第3項之共聚醯胺組合物，其中其固有黏度在1.45與2.00之間。



六、申請專利範圍

6. 一種共聚醯胺組合物，其係經由將一種以上如申請專利範圍第1至5項其中一項所定義之共聚醯胺與一種以上選自塑化劑、衝擊添加劑、磷酸、亞磷酸或磷氨酸或其酯或鈉或鉀鹽或此等產品之組合之添加劑，染料、顏料、光學亮光劑、抗氧化劑、紫外線安定劑、鏈限制物及補強填料。

7. 根據申請專利範圍第6項之共聚醯胺組合物，其中塑化劑係選自苯磺醯胺衍生物、羥基苯甲酸之酯類、內醯胺、四氫呋喃醇之酯類或醚類及檸檬酸或羥基丙二酸之酯類。

8. 根據申請專利範圍第7項之共聚醯胺組合物，其中塑化劑為正丁基苯磺醯胺(BBSA)。

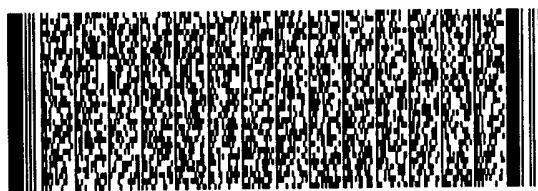
9. 根據申請專利範圍第6項之共聚醯胺組合物，其中塑化劑之量相對於共聚醯胺與塑化劑之混合物，其範圍為6至12重量%。

10. 根據申請專利範圍第9項之共聚醯胺組合物，其中對於熔點(mp)作為組合物及所加入之BBSA塑化劑量之函數源自單體A12或L12之單位分別為主要部份或次要部份，下列關係被證實：

A12或L12為主要部份： $mp(^{\circ}C) \geq 176 - 0.567 \times (\% A11) - 0.51 \times (\% BBSA)$

A12或L12為次要部份： $mp(^{\circ}C) \geq 187 - 0.5 \times (\% A12 \text{ 或 } L12) - 0.54 \times (\% BBSA)$ ，

在共單體(分別為A11與A12或L12)及/或BBSA之含量相對於共聚醯胺之範圍為6%至12%之情況下，可應用此等關



六、申請專利範圍

6. 一種共聚醯胺組合物，其係經由將一種以上如申請專利範圍第1至5項其中一項所定義之共聚醯胺與一種以上選自塑化劑、衝擊添加劑、磷酸、亞磷酸或磷氨酸或其酯或鈉或鉀鹽或此等產品之組合之添加劑，染料、顏料、光學亮光劑、抗氧化劑、紫外線安定劑、鏈限制物及補強填料。

7. 根據申請專利範圍第6項之共聚醯胺組合物，其中塑化劑係選自苯磺醯胺衍生物、羥基苯甲酸之酯類、內醯胺、四氫呋喃醇之酯類或醚類及檸檬酸或羥基丙二酸之酯類。

8. 根據申請專利範圍第7項之共聚醯胺組合物，其中塑化劑為正丁基苯磺醯胺(BBSA)。

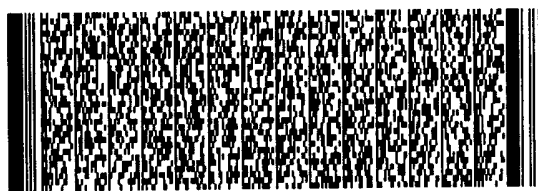
9. 根據申請專利範圍第6項之共聚醯胺組合物，其中塑化劑之量相對於共聚醯胺與塑化劑之混合物，其範圍為6至12重量%。

10. 根據申請專利範圍第9項之共聚醯胺組合物，其中對於熔點(mp)作為組合物及所加入之BBSA塑化劑量之函數源自單體A12或L12之單位分別為主要部份或次要部份，下列關係被證實：

A12或L12為主要部份： $mp(^{\circ}C) \geq 176 - 0.567 \times (\% A11) - 0.51 \times (\% BBSA)$

A12或L12為次要部份： $mp(^{\circ}C) \geq 187 - 0.5 \times (\% A12 \text{ 或 } L12) - 0.54 \times (\% BBSA)$ ，

在共單體(分別為A11與A12或L12)及/或BBSA之含量相對於共聚醯胺之範圍為6%至12%之情況下，可應用此等關



六、申請專利範圍

係。

11. 一種製造根據申請專利範圍第1至5項其中一項所定義之共聚醯胺之方法，源自單體L12或A12之單位為主要部份，其中由單體之混合物與相對於該混合物4至15重量%去離子水，及若適當時使用之塑化劑及/或一種以上根據申請專利範圍第6項所定義之其他添加劑所構成之進料在260℃與300℃間之溫度下，於自生壓力條件下，在經攪拌之熱壓鍋中加熱2至5小時，然後將反應器在穩定溫度下解壓30至60分鐘，及在惰性氣體滌氣或施加真空30至180分鐘下完成此聚合反應，在使用12-胺基十二烷酸(A12)之情況下，對於高溫及壓力高峯之期間可縮短1小時，對於所得之共聚醯胺，可以熔融體與一種以上如申請專利範圍第6項所定義之添加劑摻合。

12. 一種製造根據申請專利範圍第6項所定義之組合物之方法，源自單體L12或A12之單位為主要部份，其中由單體之混合物與相對於該混合物4至15重量%去離子水，及若適當時使用之塑化劑及/或一種以上根據申請專利範圍第6項所定義之其他添加劑所構成之進料在260℃與300℃間之溫度下，於自生壓力條件下，在經攪拌之熱壓鍋中加熱2至5小時，然後將反應器在穩定溫度下解壓30至60分鐘，及在惰性氣體滌氣或施加真空30至180分鐘下完成此聚合反應，在使用12-胺基十二烷酸(A12)之情況下，對於高溫及壓力高峯之期間可縮短1小時，對於所得之共聚醯胺，可以熔融體與一種以上如申請專利範圍第6項所定義之添加劑摻合。

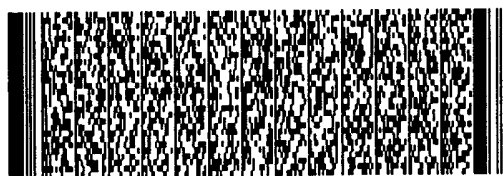
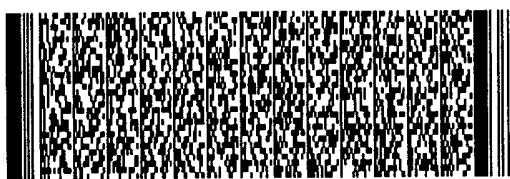


六、申請專利範圍

13. 一種製造根據申請專利範圍第1至5項其中一項所定義之共聚醯胺之方法，源自單體A11之單位為主要部份而所加入之單體為單體A12，其中由單體混合物與相對於該混合物6至20重量%去離子水，及若適當時使用之塑化劑及/或一種以上如申請專利範圍第6項所定義之其他添加劑所構成之進料，在220℃與260℃間之溫度下，於自生壓力條件下，於攪拌過熱壓鍋中加熱1小時30分鐘至3小時30分鐘，使反應器解壓約2小時及接著在240與280℃間之溫度下，在惰性氣體滌氣或施加真空30至180分鐘下完成此聚合反應，對於所得之共聚物，可以熔融體與一種以上如申請專利範圍第6項所定義之添加劑摻合。

14. 一種製造根據申請專利範圍第6項所定義之組合物之方法，源自單體A11之單位為主要部份而所加入之單體為單體A12，其中由單體混合物與相對於該混合物6至20重量%去離子水，及若適當時使用之塑化劑及/或一種以上如申請專利範圍第6項所定義之其他添加劑所構成之進料，在220℃與260℃間之溫度下，於自生壓力條件下，於攪拌過熱壓鍋中加熱1小時30分鐘至3小時30分鐘，使反應器解壓約2小時及接著在240與280℃間之溫度下，在惰性氣體滌氣或施加真空30至180分鐘下完成此聚合反應，對於所得之共聚物，可以熔融體與一種以上如申請專利範圍第6項所定義之添加劑摻合。

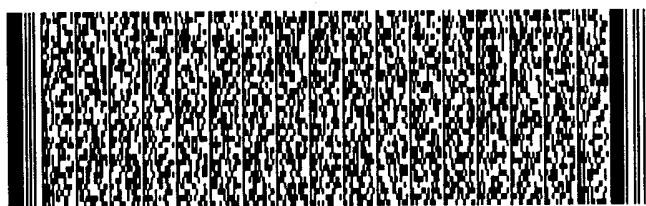
15. 一種製造根據申請專利範圍第1至5項其中一項所定義之共聚醯胺之方法，源自單體A11之單位為主要部份而所加入之單體為單體L12，其中由單體混合物與相對於該混



六、申請專利範圍

合物0至20重量%去離子水，及若適當時使用之塑化劑及/或一種以上申請專利範圍第6項所定義之其他添加劑所構成之進料，在250℃與300℃間之溫度下，於自生壓力條件下，於攪拌過熱壓鍋中加熱2至5小時，使反應器解壓約2小時及在240與280℃間之溫度下，在惰性氣體滌氣或施加真空30至180分鐘下完成此聚合反應，對於所得之共聚物，可以熔融體與一種以上如申請專利範圍第6項所定義之添加劑摻合。

16. 一種製造根據申請專利範圍第6項所定義之組合物之方法，源自單體A11之單位為主要部份而所加入之單體為單體L12，其中由單體混合物與相對於該混合物0至20重量%去離子水，及若適當時使用之塑化劑及/或一種以上申請專利範圍第6項所定義之其他添加劑所構成之進料，在250℃與300℃間之溫度下，於自生壓力條件下，於攪拌過熱壓鍋中加熱2至5小時，使反應器解壓約2小時及在240與280℃間之溫度下，在惰性氣體滌氣或施加真空30至180分鐘下完成此聚合反應，對於所得之共聚物，可以熔融體與一種以上如申請專利範圍第6項所定義之添加劑摻合。



圖式

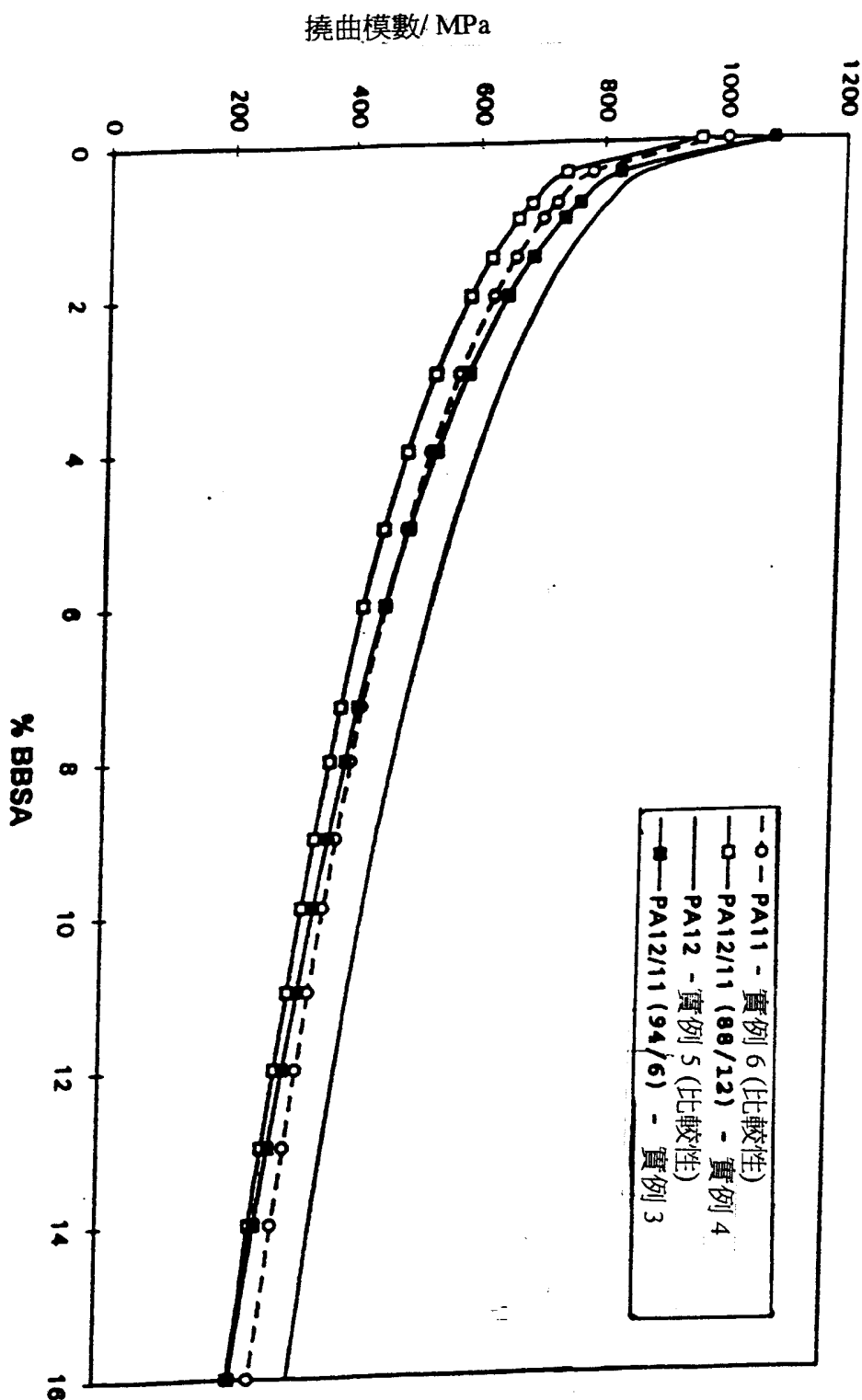


圖 1

圖式

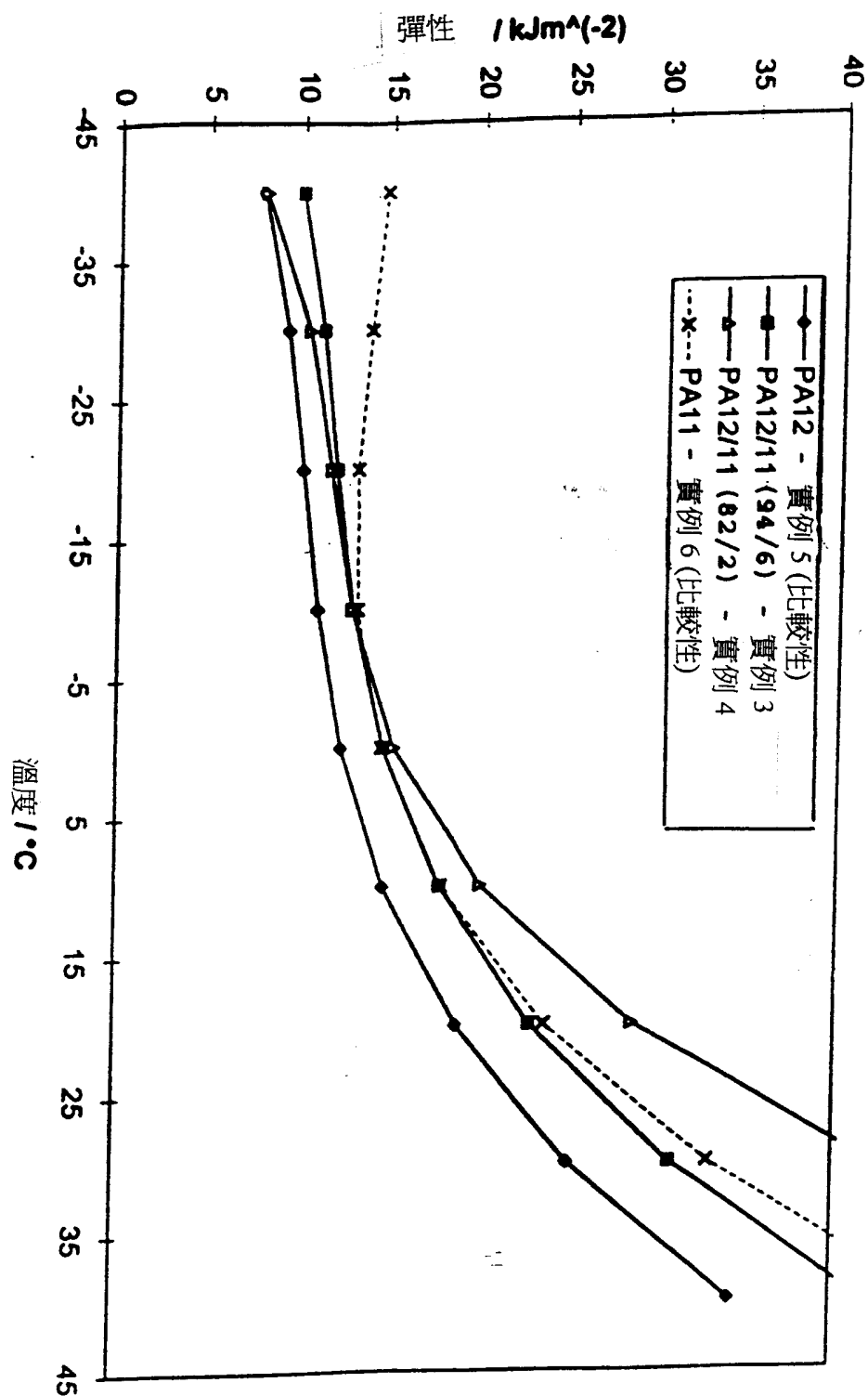


圖 2