(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201211106 A1

(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100111656 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(51)Int. Cl.： *C08G69/36 (2006.01)*

(30)優先權：2010/04/20 日本 2010-097111

2010/06/09 日本 2010-132007

2010/06/17 日本 2010-138120

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：小田尚史 ODA, TAKAFUMI (JP) ；大瀧良二 OTAKI, RYOJI (JP) ；升田恆明 MASUDA, TSUNEAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

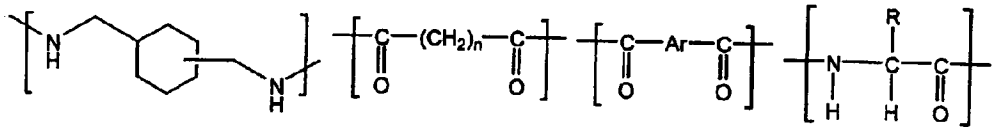
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 81 頁

(54)名稱

聚醯胺化合物

(57)摘要

一種聚醯胺化合物，其含有：包含下述一般式(I)所表示之脂環族二胺單位 50 莫耳%以上之二胺單位 25 ～ 50 莫耳%、與包含下述一般式(II-1)所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位及/或下述一般式(II-2)所表示之芳香族二羧酸單位合計為 50 莫耳%以上之二羧酸單位 25 ～ 50 莫耳%，與下述一般式(III)所表示之構成單位 0.1 ～ 50 莫耳%；



(I) (II-1) (II-2) (III)

[式中，n 表示 2 ～ 18 的整數；Ar 表示亞芳基；R 表示經取代或無取代之烷基或經取代或無取代之芳基]。

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201211106 A1

(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100111656 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(51)Int. Cl.： *C08G69/36 (2006.01)*

(30)優先權：2010/04/20 日本 2010-097111

2010/06/09 日本 2010-132007

2010/06/17 日本 2010-138120

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：小田尚史 ODA, TAKAFUMI (JP) ；大瀧良二 OTAKI, RYOJI (JP) ；升田恆明 MASUDA, TSUNEAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

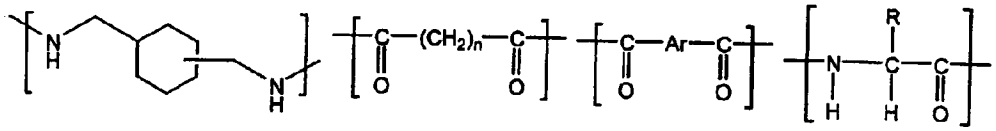
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 81 頁

(54)名稱

聚醯胺化合物

(57)摘要

一種聚醯胺化合物，其含有：包含下述一般式(I)所表示之脂環族二胺單位 50 莫耳%以上之二胺單位 25 ～ 50 莫耳%、與包含下述一般式(II-1)所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位及/或下述一般式(II-2)所表示之芳香族二羧酸單位合計為 50 莫耳%以上之二羧酸單位 25 ～ 50 莫耳%，與下述一般式(III)所表示之構成單位 0.1 ～ 50 莫耳%；



(I) (II-1) (II-2) (III)

[式中，n 表示 2 ～ 18 的整數；Ar 表示亞芳基；R 表示經取代或無取代之烷基或經取代或無取代之芳基]。

## 六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種展現氧吸收性能的聚醯胺化合物（包含聚醯胺樹脂及聚醯胺寡聚物），及一種含有該聚醯胺化合物的聚醯胺組成物。

【先前技術】

以往，作爲醫藥品、飲料、食品、化學品等的包裝材，使用金屬罐、玻璃瓶或由熱塑性樹脂所成的容器或成形體等。其中，由熱塑性樹脂所成的容器或成形體係在其輕量性、成形性、熱封等的包裝生產性、成本方面優越，被最大量地使用。然而，一般地由熱塑性樹脂所成的容器或成形體，雖然作爲包裝材優異，但通過容器壁的氧穿透係以無法忽視的等級產生，在內容物的保存性之點有問題殘留著。

爲了防止氧由容器外穿透，在熱塑性樹脂的容器或成形體中，以容器壁爲多層構造，作爲其中的至少1層，設置聚間苯二甲基己二醯二胺（以下稱爲「N-MXD6」）、乙烯-乙烯醇共聚物、聚丙烯腈或鋁箔等的阻氣性層。然而，不僅無法充分遮斷由容器外進入的些微量之氧，而且由於容器內殘存的氧，無法防止啤酒等對氧敏感的內容物之劣化。

爲了去除容器內的氧，自古以來使用氧吸收劑。例如，專利文獻1及2中，記載使鐵粉等的氧吸收劑分散於樹脂

中而成的氧吸收多層體及氧吸收薄膜。專利文獻3中，記載在聚醯胺等的高分子材料中加有鈷等的金屬系觸媒而吸收容器內外的氧之包裝用氧捕集障壁。專利文獻4中記載一種製品，其具有含有聚丁二烯等的乙烯性不飽和化合物及鈷等的過渡金屬觸媒之氧掃除層，與聚醯胺等的氧遮斷層。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：特開平2-72851號公報

專利文獻2：特開平4-90848號公報

專利文獻3：日本發明專利第2991437號公報

專利文獻4：特開平5-115776號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

使鐵粉等的氧吸收劑分散於樹脂中而成的氧吸收多層體及氧吸收薄膜，由於鐵粉等的氧吸收劑，而樹脂著色且不透明，故在要求透明性的包裝領域中無法使用，用途上有限制。

另一方面，含有鈷等的過渡金屬之氧捕捉性樹脂組成物，係具有對需要透明性的包裝容器亦可適用之優點，但由於過渡金屬觸媒使樹脂組成物著色而不宜。又，於此等樹脂組成物中，由於過渡金屬觸媒吸收氧而樹脂被氧化。



S

具體地，茲認爲此係由於過渡金屬原子自聚醯胺樹脂之亞芳基鄰接的亞甲基鏈奪取氫原子，造成自由基的發生，由於對前述自由基附加氧分子而導致過氧自由基的發生，由於過氧自由基對氫原子的奪取等之各反應而發生者。由於如此的機構所致的氧吸收而樹脂被氧化，發生分解物，在容器內容物發生不宜的臭氣，由於樹脂的氧化降解，而有損害容器的色調或強度等的問題。

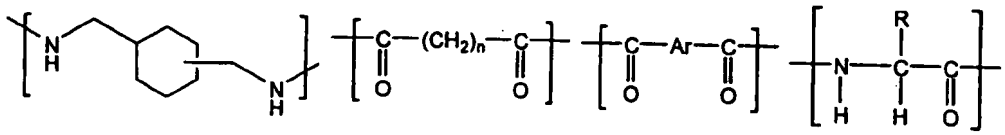
本發明的課題在於提供即使不含有金屬，也展現充分的氧吸收性能，而且不發生令人不悅的臭氣，具有極良好的透明性之聚醯胺化合物及聚醯胺組成物。

[解決問題的手段]

本發明提供以下的聚醯胺化合物及聚醯胺組成物。

<1>一種聚醯胺化合物，其含有：包含下述一般式（I）所表示之脂環族二胺單位50莫耳%以上之二胺單位25～50莫耳%、與包含下述一般式（II-1）所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位及/或下述一般式（II-2）所表示之芳香族二羧酸單位合計爲50莫耳%以上之二羧酸單位25～50莫耳%，與下述一般式（III）所表示之構成單位0.1～50莫耳%；

[化1]



(I) (II-1) (II-2) (III)

[前述一般式（II-1）中，n表示2～18的整數；前述一般式（II-2）中，Ar表示亞芳基；前述一般式（III）中，R表示經取代或無取代之烷基或經取代或無取代之芳基]。

<2>一種聚醯胺組成物，其含有上述<1>記載的聚醯胺化合物。

[發明的效果]

本發明的聚醯胺化合物及聚醯胺組成物係氧吸收性能優異。因此，例如本發明的聚醯胺化合物及聚醯胺組成物係藉由填充於小袋等，而適合使用作爲氧吸收劑。作爲本發明的聚醯胺化合物及聚醯胺組成物之更合適的使用形態，可舉出在包裝材料或包裝容器的使用。使用本發明的聚醯胺化合物或聚醯胺組成物之包裝材料或包裝容器，係即使不含有金屬，也展現充分的氧吸收性能，而且不發生令人不悅的臭氣，可具有極良好的透明性，以良好的狀態保存內容物。

【實施方式】

[實施發明的形態]

1.聚醯胺化合物

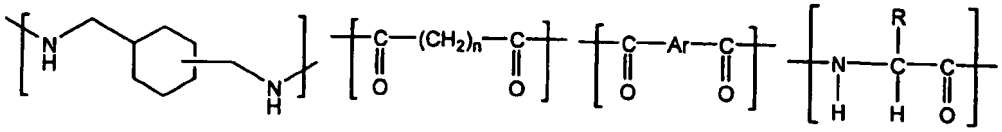
本發明的聚醯胺化合物含有：包含下述一般式（I）所表示之脂環族二胺單位50莫耳%以上之二胺單位25～50莫耳%、與包含下述一般式（II-1）所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位及/或下述一般式（II-2）所表示之芳香族二羧



S

酸單位合計爲50莫耳%以上之二羧酸單位25～50莫耳%，與含三級氫的羧酸單位（較佳爲下述一般式（III）所表示之構成單位）0.1～50莫耳%。

[化2]



(I) (II-1) (II-2) (III)

[前述一般式（II-1）中，n表示2～18之整數；前述一般式（II-2）中，Ar表示亞芳基；前述一般式（III）中，R表示經取代或無取代之烷基或經取代或無取代之芳基]。

惟，前述二胺單位、前述二羧酸單位、前述含三級氫的羧酸單位之合計係不超過100莫耳%。本發明的聚醯胺化合物，在不損害本發明的效果之範圍內，亦可更含有前述以外的構成單位。

本發明的聚醯胺化合物包含聚醯胺樹脂及聚醯胺寡聚物。

本發明的「聚醯胺樹脂」係意味在本發明的聚醯胺化合物中，相對黏度爲1.8以上的聚合物。聚醯胺樹脂係可單獨成形加工的材料，可加工成包裝材料或包裝容器。於本發明的聚醯胺樹脂中，按照需要，亦可添加、混合其它樹脂或添加劑，也可將如此所得之聚醯胺組成物成型加工。本發明的聚醯胺樹脂係即使不含有金屬也展現充分的氧吸收性能，而且不發生令人不悅的臭氣，具有極良好的透明性。

本發明的「聚醯胺寡聚物」係意味在本發明的聚醯胺化合物中，相對黏度未滿1.8的聚合物。聚醯胺寡聚物係單獨無法以一般成型加工的材料。一般地，寡聚物多指數量平均分子量爲1000以下的聚合物，但於本發明的聚醯胺寡聚物中，不僅爲如此的一般寡聚物，亦包含數量平均分子量未滿10000的聚合物。

本發明的聚醯胺寡聚物係填充於小袋等，適合作爲氧吸收劑使用。又，本發明的聚醯胺寡聚物係可適用作爲樹脂原料或樹脂添加劑。使用本發明的聚醯胺寡聚物作爲樹脂原料時，可使聚醯胺寡聚物與其它樹脂原料共聚合而得到共聚合樹脂，可將該共聚合樹脂成型而加工成包裝材料或包裝容器。使用本發明的聚醯胺寡聚物作爲樹脂添加劑時，可將聚醯胺寡聚物加到樹脂中，將所得之聚醯胺組成物成型而加工成包裝材料或包裝容器。此時，可不使該樹脂的透明性及機械強度劣化而展現充分的氧吸收性能。使用本發明的聚醯胺寡聚物所得之共聚合樹脂或聚醯胺組成物，係即使不含有金屬也展現充分的氧吸收性能，而且不發生令人不悅的臭氣。

於本發明的聚醯胺化合物中，含三級氫的羧酸單位之含量爲0.1～50莫耳%。含三級氫的羧酸單位之含量若未滿0.1莫耳%，則不展現充分的氧吸收性能。另一方面，含三級氫的羧酸單位之含量若超過50莫耳%，則由於三級氫含量過多，聚醯胺化合物的阻氣性或機械物性等的物性降低，尤其在含三級氫的羧酸爲胺基酸時，不僅由於肽鍵連續



S

而耐熱性變不足，而且形成由胺基酸的二聚物所成的環狀物，阻礙聚合。含三級氫的羧酸單位之含量，從氧吸收性能或聚醯胺化合物的性狀之觀點來看，較佳爲0.2莫耳%以上，更佳爲1莫耳%以上，而且較佳爲40莫耳%以下，更佳爲30莫耳%以下。

於本發明的聚醯胺化合物中，二胺單位的含量爲25～50莫耳%，從氧吸收性能或聚合物性狀的觀點來看，較佳爲30～50莫耳%。同樣地，於本發明的聚醯胺化合物中，二羧酸單位之含量爲25～50莫耳%，較佳爲30～50莫耳%。

二胺單位與二羧酸單位之含量的比例，從聚合反應的觀點來看，較佳爲大致同量，二羧酸單位之含量更佳爲二胺單位之含量的±2莫耳%。二羧酸單位之含量若超過二胺單位之含量的±2莫耳%之範圍，則由於聚醯胺化合物的聚合度變難以上升，需要許多的時間來提高聚合度，容易發生熱降解。

1-1.二胺單位

本發明的聚醯胺化合物中之二胺單位，從對聚醯胺化合物賦予優異的阻氣性，以及使透明性或色調的提高或成形性成爲容易之觀點來看，在二胺單位中含有50莫耳%以上的前述一般式（I）所表示之脂環族二胺單位，該含量較佳爲70莫耳%以上，尤佳爲80莫耳%以上，更佳爲90莫耳%以上，而且較佳爲100莫耳%以下。

作爲可構成前述一般式（I）所表示之脂環族二胺單位之化合物，可舉出1,3-雙（胺基甲基）環己烷、1,4-雙（胺基甲基）環己烷等的雙（胺基甲基）環己烷類。此等可爲單獨或組合2種以上使用。

雙（胺基甲基）環己烷類係具有結構異構物，藉由提高cis體比率，可得到結晶性高、良好的成形性。另一方面，若降低cis體比率，則得到結晶性低、透明者。因此，欲提高結晶性時，雙（胺基甲基）環己烷類中的cis體含有比率較佳爲70莫耳%以上，更佳爲80莫耳%以上，尤佳爲90莫耳%以上。另一方面，欲降低結晶性時，雙（胺基甲基）環己烷類中的cis體含有比率較佳爲50莫耳%以下，更佳爲40莫耳%以下，尤佳爲30莫耳%以下。

作爲可構成前述一般式（I）所表示之脂環族二胺單位以外的二胺單位之化合物，可例示對苯二胺、1,3-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、四亞甲基二胺、五亞甲基二胺、六亞甲基二胺、八亞甲基二胺、九亞甲基二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1-胺基-3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己烷、鄰苯二甲基二胺、間苯二甲基二胺、對苯二甲基二胺、及HUNTSMANS公司製的Diefamine或Elastamine（皆商品名）所代表的具有醚鍵的聚醚系二胺等，惟不受此等所限定。此等可爲單獨或組合2種以上使用。

1-2.二羧酸單位

本發明的聚醯胺化合物中之二羧酸單位，從聚合時的

反應性以及聚醯胺化合物的結晶性及成形性之觀點來看，在二羧酸單位中含有合計爲50莫耳%以上的前述一般式（II-1）所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位及/或前述一般式（II-2）所表示之芳香族二羧酸單位，該含量較佳爲70莫耳%以上，尤佳爲80莫耳%以上，更佳爲90莫耳%以上，而且較佳爲100莫耳%以下。

作爲可構成前述一般式（II-1）或（II-2）所表示之二羧酸單位以外的二羧酸單位之化合物，可例示草酸、丙二酸、富馬酸、馬來酸、1,3-苯二乙酸、1,4-苯二乙酸等的二羧酸，惟不受此等所限定。

於本發明的聚醯胺化合物中之二羧酸單位中，前述直鏈脂肪族二羧酸單位與前述芳香族二羧酸單位之含有比（直鏈脂肪族二羧酸單位/芳香族二羧酸單位）係沒有特別的限制，可按照用途而適宜決定。例如，以提高聚醯胺化合物的玻璃轉移溫度，降低聚醯胺化合物的結晶性爲目的時，直鏈脂肪族二羧酸單位/芳香族二羧酸單位，以兩單位的合計爲100時，較佳爲0/100～60/40，尤佳爲0/100～40/60，更佳爲0/100～30/70。又，以降低聚醯胺化合物的玻璃轉移溫度，對聚醯胺化合物賦予柔軟性爲目的時，直鏈脂肪族二羧酸單位/芳香族二羧酸單位，以兩單位的合計爲100時，較佳爲40/60～100/0，尤佳爲60/40～100/0，更佳爲70/30～100/0。

1-2-1.直鏈脂肪族二羧酸單位

本發明的聚醯胺化合物，以對聚醯胺化合物賦予適度的玻璃轉移溫度或結晶性，而且賦予作爲包裝材料或包裝容器所必要的柔軟性爲目的時，較佳爲含有前述一般式（II-1）所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位。

前述一般式（II-1）中，n表示2～18的整數，較佳爲3～16，尤佳爲4～12，更佳爲4～8。

作爲可構成前述一般式（II-1）所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位的化合物，可例示琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,10-癸二羧酸、1,11-十一烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸等，惟不受此等所限定。此等可爲單獨或組合2種以上使用。

前述一般式（II-1）所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位的種類係可按照用途來適宜決定。本發明的聚醯胺化合物中之直鏈脂肪族二羧酸單位，從對聚醯胺化合物賦予優異的阻氣性，以及保持包裝材料或包裝容器的加熱殺菌後之耐熱性之觀點來看，較佳爲在直鏈脂肪族二羧酸單位中含有合計爲50莫耳%以上的選自由己二酸單位、癸二酸單位及1,12-十二烷二羧酸單位所成群的至少一種單位，該含量尤佳爲70莫耳%以上，更佳爲80莫耳%以上，特佳爲90莫耳%以上，而且較佳爲100莫耳%以下。

本發明的聚醯胺化合物中之直鏈脂肪族二羧酸單位，從聚醯胺化合物的阻氣性及適切的玻璃轉移溫度或熔點等的熱性質之觀點來看，較佳爲在直鏈脂肪族二羧酸單位中含有50莫耳%以上的己二酸單位。又，本發明的聚醯胺化



S

合物中之直鏈脂肪族二羧酸單位，從對聚醯胺化合物賦予適度的阻氣性及成形加工適合性之觀點來看，較佳爲在直鏈脂肪族二羧酸單位中含有50莫耳%以上的癸二酸單位，當聚醯胺化合物使用於要求低吸水性、耐候性、耐熱性的用途時，較佳爲在直鏈脂肪族二羧酸單位中含有50莫耳%以上的1,12-十二烷二羧酸單位。

1-2-2.芳香族二羧酸單位

本發明的聚醯胺化合物，以對聚醯胺化合物賦予進一步的阻氣性，以及使包裝材料或包裝容器的成形加工性成爲容易爲目的時，較佳爲含有前述一般式（II-2）所表示之芳香族二羧酸單位。

前述一般式（II-2）中，Ar表示亞芳基。前述亞芳基較佳爲碳數6～30，更佳爲碳數6～15的亞芳基，例如可舉出亞苯基、亞萘基等。

作爲可構成前述一般式（II-2）所表示之芳香族二羧酸單位的化合物，可例示對酞酸、異酞酸、2,6-萘二羧酸等，惟不受此等所限定。此等可爲單獨或組合2種以上使用。

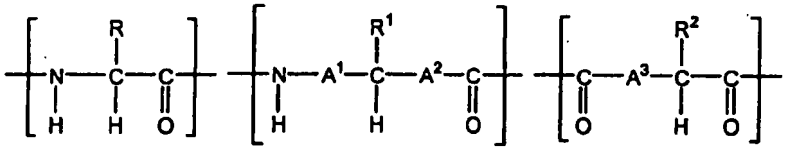
前述一般式（II-2）所表示之芳香族二羧酸單位的種類係可按照用途來適宜決定。本發明的聚醯胺化合物中之芳香族二羧酸單位，較佳爲在芳香族二羧酸單位中含有合計爲50莫耳%以上的選自由異酞酸單位、對酞酸單位及2,6-萘二羧酸單位所成群之至少一種單位，該含量較佳爲

70莫耳%以上，更佳爲80莫耳%以上，特佳爲90莫耳%以上，而且較佳爲100莫耳%以下。又，於此等之中，較佳爲在芳香族二羧酸單位中含有異酞酸及/或對酞酸。異酞酸單位與對酞酸單位之含有比（異酞酸單位/對酞酸單位）係沒有特別的限制，可按照用途來適宜決定。例如，從降低適度的玻璃轉移溫度或結晶性之觀點來看，以兩單位的合計爲100時，較佳爲0/100～100/0，尤佳爲0/100～60/40，更佳爲0/100～40/60，特佳爲0/100～30/70。

1-3.含三級氫的羧酸單位

本發明中之含三級氫的羧酸單位，從聚醯胺化合物的聚合之觀點來看，至少具有各1個胺基及羧基，或具有2個羧基。作爲具體例，可舉出下述一般式（III）、（IV）或（V）的任一者所表示之構成單位。

[化3]



(III) (IV) (V)

[前述一般式（III）～（V）中，R、$R^1$及$R^2$各自表示取代基，$A^1$～$A^3$各自表示單鍵或2價連結基。惟，前述一般式（IV）中$A^1$及$A^2$皆爲單鍵的情況係除外]。

本發明的聚醯胺化合物係含有含三級氫的羧酸單位。由於含有如此之含三級氫的羧酸單位作爲共聚合成分，本發明的聚醯胺化合物係即使不含有過渡金屬，也可發揮優

異的氧吸收性能。

於本發明中，關於具有含三級氫的羧酸單位之聚醯胺化合物顯示良好的氧吸收性能之機構，雖然尚未清楚，但推測如以下。茲認爲可構成含三級氫的羧酸單位之化合物，由於在同一碳原子上結合著吸電子基與供電子基，該碳原子上所存在的不成對電子係藉由能量安定的稱爲推拉（Captodative）效應，而生成非常安定的自由基。即，由於羧基係吸電子基，與其鄰接的三級氫所鍵結的碳係成爲電子不足（$\delta^+$），故該三級氫亦成爲電子不足（$\delta^+$），作爲質子解離而形成自由基。此處，當氧及水存在時，由於氧與此自由基反應，而顯示氧吸收性能。又，可知愈高濕度且高溫的環境，反應性愈高。

前述一般式（III）～（V）中、R、$R^1$及$R^2$各自表示取代基。作爲本發明中的R、$R^1$及$R^2$所表示之取代基，例如可舉出鹵素原子（例如氯原子、溴原子、碘原子）、烷基（具有1～15個、較佳1～6個碳原子的直鏈、支鏈或環狀烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正辛基、2-乙基己基、環丙基、環戊基）、烯基（具有2～10個、較佳爲2～6個碳原子的直鏈、支鏈或環狀烯基，例如乙烯基、烯丙基）、炔基（具有2～10個、較佳2～6個碳原子的炔基，例如乙炔基、炔丙基）、芳基（具有6～16個、較佳6～10個碳原子的芳基，例如苯基、萘基）、雜環基（由5員環或6員環的芳香族或非芳香族之雜環化合物中去掉1個氫原而得之具有1～12個、較佳2～6個碳原

子的一價基，例如1-吡唑基、1-咪唑基、2-呋喃基）、氰基、羥基、硝基、烷氧基（具有1～10個、較佳1～6個碳原子的直鏈、支鏈或環狀烷氧基，例如甲氧基、乙氧基）、芳氧基（具有6～12個、較佳6～8個碳原子的芳氧基，例如苯氧基）、醯基（甲醯基、具有2～10個、較佳2～6個碳原子的烷基羰基，或具有7～12個、較佳爲7～9個碳原子的芳基羰基，例如乙醯基、三甲基乙醯基、苯甲醯基）、胺基（胺基、具有1～10個、較佳1～6個碳原子的烷基胺基、具有6～12個、較佳6～8個碳原子的苯胺基，或具有1～12個、較佳2～6個碳原子的雜環胺基，例如胺基、甲基胺基、苯胺基）、巯基、烷硫基（具有1～10個、較佳1～6個碳原子的烷硫基，例如甲硫基、乙硫基）、芳硫基（具有6～12個、較佳6～8個碳原子的芳硫基，例如苯硫基）、雜環硫基（具有2～10個、較佳1～6個碳原子的雜環硫基，例如2-苯并噻唑硫基）、醯亞胺基（具有2～10個、較佳4～8個碳原子的醯亞胺基，例如N-琥珀醯亞胺基、N-酞醯亞胺基）等。

於此等官能基之中，具有氫原子者更可被上述基所取代，例如可舉出經羥基取代的烷基（例如羥乙基）、經烷氧基取代的烷基（例如甲氧基乙基）、經芳基取代的烷基（例如苄基）、經烷基取代的芳基（例如對甲苯基）、經烷基取代的芳氧基（例如2-甲基苯氧基）等，惟不受此等所限定。

再者，於官能基更被取代時，在上述的碳數中，不包

括進一步的取代基之碳數。例如，苄基係視爲經苯基取代的碳數1之烷基，而不視爲經苯基取代的碳數7之烷基。於以後的碳數之記載中，只要沒有特別預先指明，則爲同樣地解釋者。

於前述一般式（IV）及（V）中，$A^1$～$A^3$各自表示單鍵或2價連結基。惟，於前述一般式（IV）中，$A^1$及$A^2$皆爲單鍵的情況係除外。作爲2價連結基，例如可舉出直鏈、支鏈或環狀的亞烷基（碳數1～12、較佳碳數1～4的亞烷基，例如亞甲基、亞乙基）、亞芳烷基（碳數7～30、較佳碳數7～13的亞芳烷基，例如亞苄基）、亞芳基（碳數6～30、較佳碳數6～15的亞芳基，例如亞苯基）等。此等可更具有取代基，作爲該取代基，可舉出作爲R、$R^1$及$R^2$所表示之取代基而上述例示的官能基。例如，可舉出經烷基取代的亞芳基（例如亞二甲苯基）等，惟不受此等所限定。

本發明的聚醯胺化合物較佳爲含有前述一般式（III）、（IV）或（V）的任一個所表示之構成單位的至少一種。於此等之中，從原料的取得性或氧吸收性提高之觀點來看，更佳爲在α碳（與羧基鄰接的碳原子）具有三級氫的羧酸單位，特佳爲前述一般式（III）所表示之構成單位。

前述一般式（III）中的R係如上述，其中尤佳爲經取代或無取代之烷基及經取代或無取代之芳基，更佳爲經取代或無取代之碳數1～6的烷基及經取代或無取代之碳數6～10的芳基，特佳爲經取代或無取代之碳數1～4的烷基及

經取代或無取代之苯基。

作爲較佳的R之具體例，可例示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、羥基甲基、1-羥乙基、巯基甲基、甲基磺醯基乙基、苯基、萘基、苄基、4-羥基苄基等，惟不受此等所限定。於此等之中，更佳爲甲基、乙基、2-甲基丙基及苄基。

作爲可構成前述一般式（III）所表示之構成單位的化合物，可例示丙胺酸、2-胺基丁酸、纈胺酸、正纈胺酸、白胺酸、正白胺酸、三級白胺酸、異白胺酸、絲胺酸、蘇胺酸、半胱胺酸、蛋胺酸、2-苯基甘胺酸、苯基丙胺酸、酪胺酸、組胺酸、色胺酸、脯胺酸等的α-胺基酸，惟不受此等所限定。

又，作爲可構成前述一般式（IV）所表示之構成單位的化合物，可例示3-胺基丁酸等的β-胺基酸，作爲可構成前述一般式（V）所表示之構成單位的化合物，可例示甲基丙二酸、甲基琥珀酸、蘋果酸、酒石酸等的二羧酸，惟不受此等所限定。

此等可爲D體、L體、外消旋體中的任一種，也可爲異質同晶體。又，此等可爲單獨或組合2種以上使用。

於此等之中，從原料的取得性或氧吸收性提高等之觀點來看，特佳爲在α碳具有三級氫的α-胺基酸。又，於α-胺基酸中，從供給容易性、便宜的價格、聚合容易性、聚合物的黃色度（YI）低等之點來看，最佳爲丙胺酸。丙胺酸由於分子量比較低，每1g本發明的聚醯胺化合物之共聚



S

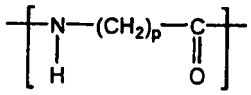
合率高，故每1g聚醯胺化合物的氧吸收性能良好。

又，可構成前述含三級氫的羧酸單位之化合物的純度，從對聚合速度的延遲等之聚合的影響或對聚合物的黃色度等對品質面的影響之觀點來看，較佳爲95%以上，尤佳爲98.5%以上，更佳爲99%以上。又，作爲雜質所含有的硫酸離子或銨離子較佳爲500 ppm以下，尤佳爲200 ppm以下，更佳爲50 ppm以下。

1-4.ω-胺基羧酸單位

在聚醯胺化合物需要柔軟性等時，本發明的聚醯胺化合物除了含有前述二胺單位、前述二羧酸單位及前述含三級氫的羧酸單位，還可更含有下述一般式（A）所表示之ω-胺基羧酸單位。

[化4]



(A)

[前述一般式（A）中，p表示2～18之整數]。

前述ω-胺基羧酸單位的含量，在聚醯胺化合物的全部構成單位中，較佳爲0.1～49.9莫耳%，尤佳爲3～40莫耳%，更佳爲5～35莫耳%。惟，前述二胺單位、二羧酸單位、含三級氫的羧酸單位及ω-胺基羧酸單位的合計係不超過100莫耳%。

前述一般式（A）中，p表示2～18之整數，較佳爲3～16，尤佳爲4～14，更佳爲5～12。

作爲可構成前述一般式（A）所表示之ω-胺基羧酸單位的化合物，可舉出碳數5～19的ω-胺基羧酸或碳數5～19的內醯胺。作爲碳數5～19的ω-胺基羧酸，可舉出6-胺基己酸及12-胺基十二酸等、作爲碳數5～19的內醯胺，可舉出ε-己內醯胺及月桂內醯胺，惟不受此等所限定。此等可爲單獨或組合2種以上使用。

前述ω-胺基羧酸單位較佳爲在ω-胺基羧酸單位中含有合計爲50莫耳%以上的6-胺基己酸單位及/或12-胺基十二酸單位，該含量較佳爲70莫耳%以上，尤佳爲80莫耳%以上，更佳爲90莫耳%以上，而且較佳爲100莫耳%以下。

1-5.聚醯胺化合物之聚合度

關於本發明的聚醯胺化合物之聚合度，使用相對黏度。本發明的聚醯胺化合物之較佳的相對黏度宜爲1.01～4.2。

當本發明的聚醯胺化合物爲聚醯胺樹脂時，從成形品的外觀或成形加工性之觀點來看，相對黏度較佳爲1.8～4.2，尤佳爲1.9～4.0，更佳爲2.0～3.8。惟，當本發明的聚醯胺樹脂使用在對其它熱塑性樹脂的添加劑或改質劑等時，不受該範圍所限定。

當本發明的聚醯胺化合物爲聚醯胺寡聚物時，從操作性、反應性及熱安定性等之觀點來看，相對黏度較佳爲1.01以上而未滿1.8，尤佳爲1.1～1.75，更佳爲1.2～1.65，特佳爲1.3～1.6。



S

再者，此處所言的相對黏度係將聚醯胺化合物1g溶解於96%硫酸100mL中，用佳能-芬斯科（Cannon-Fenske）型黏度計在25℃所測定的落下時間（t）與同樣測定的96%硫酸本身之落下時間（$t_0$）的比，由下式表示。

相對黏度 = $t/t_0$

1-6.末端胺基濃度

聚醯胺化合物的氧吸收速度以及氧吸收所致的聚醯胺化合物之氧化降解，係可藉由改變聚醯胺化合物的末端胺基濃度來控制。當聚醯胺化合物爲聚醯胺樹脂時，從氧吸收速度與氧化降解的平衡之觀點來看，末端胺基濃度較佳爲5～150eq/$10^6$g之範圍，尤佳爲10～100eq/$10^6$g，更佳爲15～80eq/$10^6$g。

2.聚醯胺化合物之製造方法

本發明的聚醯胺化合物，係可藉由將可構成前述二胺單位的二胺成分、可構成前述二羧酸單位的二羧酸成分，可構成前述含三級氫的羧酸單位之含三級氫的羧酸成分、與視需要的可構成前述ω-胺基羧酸單位的ω-胺基羧酸成分聚縮合而製造，可藉由調整聚縮合條件等來控制聚合度。在聚縮合時亦可添加作爲分子量調整劑的少量之單胺或單羧酸。又，爲了抑制聚縮合反應而成爲所欲的聚合度，可錯開1而調整構成聚醯胺化合物的二胺成分與羧酸成分之比率（莫耳比）。

作爲本發明的聚醯胺化合物之聚縮合方法，可舉出反應壓出法、加壓鹽法、常壓滴下法、加壓滴下法等，惟不受此等所限定。又，反應溫度儘可能低，此可抑制聚醯胺化合物的黃色化或膠化，而得到穩定的性狀之聚醯胺化合物。

2-1.反應壓出法

反應壓出法係藉由壓出機使由二胺成分及二羧酸成分所成的聚醯胺（相當於本發明的聚醯胺化合物之前驅物的聚醯胺）或二胺成分、由二羧酸成分及ω-胺基羧酸成分所成的聚醯胺（相當於本發明的聚醯胺化合物對前驅物的聚醯胺）、與含三級氫的羧酸成分進行熔融混煉而使反應之方法。爲藉由醯胺交換反應，將含三級氫的羧酸成分併入聚醯胺的骨架中之方法，爲了使充分反應，使用適合於反應壓出的螺桿，較佳爲使用L/D大的2軸壓出機。製造含有少量之含三級氫的羧酸成分之聚醯胺化合物時，係簡便的方法而合適。

2-2.加壓鹽法

加壓鹽法係以尼龍鹽爲原料，在加壓下進行熔融聚縮合之方法。具體地，調製由二胺成分、二羧酸成分、含三級氫的羧酸成分、視需要的ω-胺基羧酸成分所成之尼龍鹽水溶液後，將該水溶液濃縮，接著在加壓下升溫，邊去除縮合水邊使聚縮合。一邊使罐內徐徐返回常壓，一邊升溫



S

到聚醯胺化合物的熔點+10℃左右爲止，保持後，再一邊徐徐減壓到-0.02MPaG爲止，一邊保持那樣的溫度，繼續聚縮合。若達到一定的攪拌扭矩，則用氮氣將罐內加壓到0.3MPaG左右，回收聚醯胺化合物。

加壓鹽法係適用於使用揮發性成分當作單體的情況，爲含三級氫的羧酸成分之共聚合率高時的較佳聚縮合方法，尤其適合於在構成聚醯胺化合物的全部成分中含有15莫耳%以上之含三級氫的羧酸成分之情況。藉由使用加壓鹽法，可防止含三級氫的羧酸成分之蒸散，更且可抑制含三級氫的羧酸成分彼此之聚縮合，可順利地進行聚縮合反應，故得到性狀優異之聚醯胺化合物。

2-3.常壓滴下法

於常壓滴下法中，在常壓下，於二羧酸成分、含三級氫的羧酸成分與視需要的ω-胺基羧酸成分之加熱熔融混合物中，連續滴下二胺成分，邊去除縮合水邊使聚縮合。再者，以反應溫度不比所生成的聚醯胺化合物之熔點還低的方式，邊將反應系升溫邊進行聚縮合反應。

若與前述加壓鹽法比較，常壓滴下法由於不使用溶解鹽用的水，故每批次的產量大，而且由於不需要原料成分的氣化・凝縮，故反應速度的降低少，可縮短製程時間。

2-4.加壓滴下法

於加壓滴下法中，首先在聚縮合罐中加入二羧酸成分

、含三級氫的羧酸成分與視需要的ω-胺基羧酸成分，攪拌各成分，熔融混合而調製混合物。其次，一邊將罐內加壓到較佳爲0.3～0.4MPaG左右，一邊在混合物中連續滴下二胺成分，邊去縮合水邊使聚縮合。此時，以反應溫度不比所生成的聚醯胺化合物之熔點還低的方式，邊將反應系升溫邊進行聚縮合反應。若達到設定的莫耳比，則結束二胺成分的滴下，一邊使罐內徐徐返回常壓，一邊升溫到聚醯胺化合物的熔點+10℃左右爲止，保持後，再一邊徐徐減壓到-0.02MPaG爲止，一邊保持那樣的溫度，繼續聚縮合。若達到一定的攪拌扭矩，則用氮氣將罐內加壓到0.3MPaG左右，回收聚醯胺化合物。

加壓滴下法係與加壓鹽法同樣地，適用於使用揮發性成分作爲單體的情況，爲含三級氫的羧酸成分的共聚合率高時之較佳的聚縮合方法。尤其適合於在構成聚醯胺化合物的全部成分中含有15莫耳%以上之含三級氫的羧酸成分之情況。藉由使用加壓滴下法，可防止含三級氫的羧酸成分之蒸散，更且可抑制含三級氫的羧酸成分彼此之聚縮合，可順利地進行聚縮合反應，故得到性狀優異之聚醯胺化合物。再者，與加壓鹽法相比，加壓滴下法由於不使用溶解鹽用的水，故每批次的產量大，與常壓滴下法同樣地可縮短反應時間，故可抑制膠化等，得到黃色度低的聚醯胺化合物。

2-5.提高聚合度之步驟



S

以上述聚縮合方法所製造的聚醯胺化合物，係可照那樣地使用，但亦可經過進一步提高聚合度的步驟。作爲進一步提高聚合度的步驟，可舉出在壓出機內的反應壓出或固相聚合等。作爲固相聚合所用的加熱裝置，可適宜使用連續式的加熱乾燥裝置或稱爲轉鼓乾燥器、錐形乾燥器、旋轉乾燥器等的旋轉鼓式加熱裝置及稱爲諾塔混合器（Nautamixer）的在內部具備旋轉葉片之圓錐型加熱裝置，但不受此等所限定，可使用眾所周知的方法、裝置。尤其在進行聚醯胺化合物的固相聚合時，較宜使用上述裝置中的旋轉鼓式加熱裝置，因爲可將系內密閉化，於去除成爲著色原因的氧之狀態下容易進行聚縮合。

2-6.含磷原子的化合物、鹼金屬化合物

於本發明的聚醯胺化合物之聚縮合中，從促進醯胺化反應的觀點來看，較佳爲添加含磷原子的化合物。

作爲含磷原子的化合物，可舉出二甲基次膦酸、苯基甲基次膦酸等的次膦酸化合物；次磷酸、次磷酸鈉、次磷酸鉀、次磷酸鋰、次磷酸鎂、次磷酸鈣、次磷酸乙酯等的二亞磷酸化合物；膦酸、膦酸鈉、膦酸鉀、膦酸鋰、膦酸鉀、膦酸鎂、膦酸鈣、苯基膦酸、乙基膦酸、苯基膦酸鈉、苯基膦酸鉀、苯基膦酸鋰、苯基膦酸二乙酯、乙基膦酸鈉、乙基膦酸鉀等的膦酸化合物；亞膦酸、亞膦酸鈉、亞膦酸鋰、亞膦酸鉀、亞膦酸鎂、亞膦酸鈣、苯基亞膦酸、苯基亞膦酸鈉、苯基亞膦酸鉀、苯基亞膦酸鋰、苯基亞膦

酸乙酯等的亞膦酸化合物；亞磷酸、亞磷酸氫鈉、亞磷酸鈉、亞磷酸鋰、亞磷酸鉀、亞磷酸鎂、亞磷酸鈣、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三苯酯、焦亞磷酸等的亞磷酸化合物等。

於此等之中，特佳爲使用次磷酸鈉、次磷酸鉀、次磷酸鋰等的次磷酸金屬鹽，因爲促進醯胺化反應的效果高且著色防止效果亦優異，特佳爲次磷酸鈉。再者，本發明可使用之含磷原子的化合物係不受此等化合物所限定。

含磷原子的化合物之添加量，以聚醯胺化合物中的磷原子濃度換算，較佳爲0.1～1000 ppm，尤佳爲1～600 ppm，更佳爲5～400 ppm。若爲0.1 ppm以上，則在聚合中聚醯胺化合物不易著色而透明性高。若爲1000 ppm以下，則聚醯胺化合物不易膠化，而且亦可減低起因於含磷原子的化合物所造成的魚眼對成形品中的混入，成形品的外觀變成良好。

又，於聚醯胺化合物的聚縮合系內，與含磷原子的化合物併用，較佳爲添加鹼金屬化合物。爲了防止聚縮合中的聚醯胺化合物之著色，必須使充分量之含磷原子的化合物存在，但由於取決於情況，有導致聚醯胺化合物的膠化之虞，故爲了調整醯胺化反應速度，較佳爲亦使鹼金屬化合物共存。

作爲鹼金屬化合物，較佳爲鹼金屬氫氧化物或鹼金屬醋酸鹽、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬烷氧化物等。作爲本發明可使用的鹼金屬化合物之具體例，可舉出氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣、氫氧化銫、醋酸鋰、醋酸鈉



S

、醋酸鉀、醋酸銣、醋酸銫、甲氧化鈉、乙氧化鈉、丙氧化鈉、丁氧化鈉、甲氧化鉀、甲氧化鋰、碳酸鈉等，但不受此等化合物所限定而可使用。再者，含磷原子的化合物與鹼金屬化合物之比率（莫耳比），從控制聚合速度的觀點或減低黃色度的觀點來看，較佳爲含磷原子的化合物/鹼金屬化合物=1.0/0.05～1.0/1.5之範圍，尤佳爲1.0/0.1～1.0/1.2，更佳爲1.0/0.2～1.0/1.1。

3.聚醯胺組成物

本發明的聚醯胺組成物係含有本發明的聚醯胺化合物之組成物。本發明的聚醯胺組成物係藉由在本發明的聚醯胺樹脂或聚醯胺寡聚物中，添加、混合各種的添加劑或各種的樹脂而獲得之混合物，於該混合物中，聚醯胺樹脂或聚醯胺寡聚物亦可與所添加的添加劑或樹脂反應。

3-1.添加劑

於本發明的聚醯胺化合物中，按照所要求的用途或性能，亦可添加滑劑、結晶化核劑、白化防止劑、消光劑、耐熱安定劑、耐候安定劑、紫外線吸收劑、可塑劑、難燃劑、抗靜電劑、著色防止劑、抗氧化劑、耐衝擊性改良材等的添加劑而成爲聚醯胺組成物。此等添加劑係可在不損害本發明的效果之範圍內，按照需要而添加。

本發明的聚醯胺化合物與添加劑之混合，係可使用習知的方法，但較宜進行低成本且不受到熱經歷的乾式混合

。例如，可舉出於轉鼓中置入聚醯胺化合物與上述添加劑，使旋轉而混合之方法。又，於本發明中，爲了防止乾式混合後的聚醯胺化合物與添加劑之分級，亦可採用以黏性的液體爲展著劑，使附著於聚醯胺化合物後，添加、混合添加劑之方法。作爲展著劑，可舉出界面活性劑等，惟不受此所限定，可使用眾所周知者。

3-1-1.白化防止劑

於本發明的聚醯胺組成物中，作爲熱水處理後或長時間的經時後之白化抑制，較佳爲在聚醯胺化合物中添加二醯胺化合物及/或二酯化合物。二醯胺化合物及/或二酯化合物係在寡聚物的析出所致的白化之抑制具有效果。可單獨使用二醯胺化合物與二酯化合物，也可併用。

作爲本發明中所用的二醯胺化合物，較佳爲由碳數8～30的脂肪族二羧酸與碳數2～10的二胺而得之二醯胺化合物。若脂肪族二羧酸的碳數爲8以上，二胺的碳數爲2以上，則可期待白化防止效果。又，脂肪族二羧酸的碳數爲30以下，二胺的碳數爲10以下，則在聚醯胺組成物中的均勻分散係良好。脂肪族二羧酸亦可具有側鏈或雙鍵，但較佳爲直鏈飽和脂肪族二羧酸。二醯胺化合物可爲1種類，也可併用2種以上。

作爲前述脂肪族二羧酸，可例示硬脂酸（C18）、二十酸（C20）、山萸酸（C22）、褐煤酸（C28）、三十酸（C30）等。作爲前述二胺，可例示乙二胺、丁二胺、己

二胺、苯二甲基二胺、雙（胺基甲基）環己烷等。較佳爲組合此等而得之二醯胺化合物。

較佳爲自碳數8～30的脂肪族二羧酸與主要由乙二胺所成的二胺而得之二醯胺化合物，或自主要由褐煤酸所成的脂肪族二羧酸與碳數2～10的二胺而得之二醯胺化合物，特佳爲自主要由硬脂酸所成的脂肪族二羧酸與主要由乙二胺所成的二胺而得之二醯胺化合物。

作爲本發明中所用的二酯化合物，較佳爲自碳數8～30的脂肪族二羧酸與碳數2～10的二醇而得之二酯化合物，若脂肪族二羧酸的碳數爲8以上，二胺的碳數爲2以上，則可期待白化防止效果。又，脂肪族二羧酸的碳數爲30以下，二醇的碳數爲10以下，則在聚醯胺組成物中的均勻分散係良好。脂肪族二羧酸亦可具有側鏈或雙鍵，但較佳爲直鏈飽和脂肪族二羧酸。二酯化合物可爲1種類，也可併用2種以上。

作爲前述脂肪族二羧酸，可例示硬脂酸（C18）、二十酸（C20）、山萸酸（C22）、褐煤酸（C28）、三十酸（C30）等。作爲前述二醇，可例示乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、苯二甲基二醇、環己烷二甲醇等。較佳爲組合此等而得之二酯化合物。

特佳爲自主要由褐煤酸所成的脂肪族二羧酸與主要由乙二醇及/或1,3-丁二醇所成的二醇而得之二酯化合物。

於本發明中，二醯胺化合物及/或二酯化合物的添加量，相對於聚醯胺化合物100質量份而言，爲0.005～0.5質

量份，較佳爲0.05～0.5質量份，特佳爲0.12～0.5質量份。相對於聚醯胺化合物100質量份而言，添加0.005質量份以上，而且與結晶化核劑併用，可期待白化防止的相乘效果。又，添加量若相對於聚醯胺100質量份而言爲0.5質量份以下，則可將由本發明的聚醯胺組成物成形所得之成形體保持在低的曇值。

3-1-2.結晶化核劑

本發明的聚醯胺組成物，從改善透明性之觀點來看，較佳爲添加結晶化核劑。不僅改善透明性，而且在熱水處理後或長時間的經時後之結晶化所致的白化亦具有效果，藉由在聚醯胺化合物中添加結晶化核劑，可將球晶大小控制在可見光的波長之1/2以下。又，若併用二醯胺化合物及/或二酯化合物與結晶化核劑，則藉由此等的相乘效果，可得到遠優於由各自白化的抑制效果所預料程度之白化抑制。

作爲本發明所用的結晶化核劑，於無機系者中，可爲玻璃填充劑（玻璃纖維、粉碎玻璃纖維（經研磨的形成）、玻璃碎片、玻璃珠等）、矽酸鈣系填充材（矽灰石等）、雲母、滑石（粉狀滑石或以松香爲黏結劑的顆粒狀滑石等）、高嶺土、鈦酸鉀鬚晶、氮化硼、層狀矽酸鹽等的黏土、奈米填料、碳纖維等通常熱塑性樹脂中所使用者，可併用此等的2種以上。無機系結晶化核劑的最大直徑較佳爲0.01～5μm。特別地，粒徑爲3.0μm以下的粉狀滑石係較



S

佳，粒徑1.5～3.0μm左右的粉狀滑石係更佳，粒徑爲2.0μm以下的粉狀滑石係特佳。又，於此粉狀滑石中以松香爲黏結劑的顆粒狀滑石係特佳，因爲在聚醯胺組成物中的分散狀態良好。作爲有機系的結晶化核劑，較佳爲含有結晶化核劑，由微米程度至奈米程度大小的2分子膜所成的膠囊、雙（亞苄基）山梨糖醇系或磷系的透明化結晶核劑、松香醯胺系的膠化劑等，特佳爲雙（亞苄基）山梨糖醇系結晶化核劑。

結晶化核劑的添加量，相對於聚醯胺化合物100質量份而言，較佳爲0.005～2.0質量份，特佳爲0.01～1.5質量份。藉由併用此等的至少一種結晶化核劑與二醯胺化合物及/或二酯化合物，添加於聚醯胺化合物中，可得到白化防止的相乘效果。特別地，滑石等的無機系結晶化核劑係相對於聚醯胺化合物100質量份而言，特佳爲使用0.05～1.5質量份，雙（亞苄基）山梨糖醇系結晶化核劑等的有機系結晶化核劑係相對於聚醯胺化合物100質量份而言，特佳爲使用0.01～0.5質量份。

雙（亞苄基）山梨糖醇系結晶化核劑，係選自於雙（亞苄基）山梨糖醇及雙（烷基亞苄基）山梨糖醇者，爲山梨糖醇與苯甲醛或烷基取代的苯甲醛經由縮醛化反應所生成的縮合生成物（二縮醛化合物），可藉由該領域所已知的各種合成方法來方便地調製。此處，烷基可爲鏈狀或環狀，也可爲飽和或不飽和。於一般的合成方法中，使用在酸觸媒的存在下1莫耳的D-山梨糖醇與約2莫耳的醛之反應

。反應溫度係按照反應的起始原料所用的醛之特性（熔點等）而在廣範圍中變化。反應介質係可爲水系介質或非水系介質。爲了調製本發明所使用的二縮醛，可用的一個較佳方法係記載於美國專利第3,721,682號說明書中。此揭示內容係不限定於亞苄基山梨糖醇類，本發明所使用的雙（烷基亞苄基）山梨糖醇亦可藉由其中所記載的方法而方便地製造。

作爲雙（亞苄基）山梨糖醇系結晶化核劑（二縮醛化合物）的具體例，可舉出雙（對甲基亞苄基）山梨糖醇、雙（對乙基亞苄基）山梨糖醇、雙（正丙基亞苄基）山梨糖醇、雙（對異丙基亞苄基）山梨糖醇、雙（對異丁基亞苄基）山梨糖醇、雙（2,4-二甲基亞苄基）山梨糖醇、雙（3,4-二甲基亞苄基）山梨糖醇、雙（2,4,5-三甲基亞苄基）山梨糖醇、雙（2,4,6-三甲基亞苄基）山梨糖醇、雙（4-聯苯基亞苄基）山梨糖醇等。

作爲調製雙（亞苄基）山梨糖醇系結晶化核劑用的合適烷基取代的苯甲醛之例，可舉出對甲基苯甲醛、正丙基苯甲醛、對異丙基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、3,4-二甲基苯甲醛、2,4,5-三甲基苯甲醛、2,4,6-三甲基苯甲醛、4-聯苯基苯甲醛。

若在聚醯胺化合物中添加滑石、雲母、黏土等的結晶化核劑，則與無添加的聚醯胺化合物相比，結晶化速度係加速2倍以上。於要求高的成形周期之射出成形用途中沒有問題，但於由延伸薄膜、薄片所成形的深拉杯等中，若



S

結晶化速度過快，則由於結晶化，薄膜或薄片的延伸無法進行，或發生斷裂、伸長不均等，成形性極端降低。然而，雙（亞苄基）山梨糖醇系結晶化核劑，由於即使添加於聚醯胺化合物中，也不會加快結晶化速度，而在由延伸薄膜、薄片所成形的深拉杯等之用途中使用時係較佳。

再者，雙（亞苄基）山梨糖醇系結晶化核劑不僅可抑制白化，而且藉由添加在聚醯胺化合物中，可改善阻氣性。特佳爲使用能得到白化抑制與阻氣性改善的兩種效果之雙（亞苄基）山梨糖醇的結晶化核劑。

本發明的聚醯胺組成物亦可使用添加有層狀矽酸鹽者當作阻氣層，不僅可提高成形體的阻氣性，而且對於二氧化碳氣體等的其它氣體，亦可提高障壁性。

層狀矽酸鹽係具有0.25～0.6的電荷密度之2-八面體型或3-八面體型的層狀矽酸鹽，作爲2-八面體型，可舉出蒙脫石、貝得石等，作爲3-八面體型，可舉出鋰蒙脫石、皂石等。於此等之中，較佳爲蒙脫石。

層狀矽酸鹽較佳爲預先使高分子化合物或有機系化合物等的有機膨潤化劑與層狀矽酸鹽接觸，擴散於層狀矽酸鹽的層間者。作爲有機膨潤化劑，較宜使用四級銨鹽，較佳爲使用具有至少一個以上的碳數12以上之烷基或烯基的四級銨鹽。

作爲有機膨潤化劑的具體例，可舉出三甲基十二基銨鹽、三甲基十四基銨鹽、三甲基十六基銨鹽、三甲基十八基銨鹽、三甲基二十基銨鹽等的三甲基烷基銨鹽；三甲基

十八烯基銨鹽、三甲基十八烷二烯基銨鹽等的三甲基烯基銨鹽；三乙基十二基銨鹽、三乙基十四基銨鹽、三乙基十六基銨鹽、三乙基十八基銨等的三乙基烷基銨鹽；三丁基十二基銨鹽、三丁基十四基銨鹽、三丁基十六基銨鹽、三丁基十八基銨鹽等的三丁基烷基銨鹽：二甲基雙十二基銨鹽、二甲基雙十四基銨鹽、二甲基雙十六基銨鹽、二甲基雙十八基銨鹽、二甲基二牛脂基銨鹽等的二甲基二烷基銨鹽；二甲基雙十八烯基銨鹽、二甲基雙十八烷二烯基銨鹽等的二甲基二烯基銨鹽；二乙基雙十二基銨鹽、二乙基雙十四基銨鹽、二乙基雙十六基銨鹽、二乙基雙十八基銨等的二乙基二烷基銨鹽；二丁基雙十二基銨鹽、二丁基雙十四基銨鹽、二丁基雙十六基銨鹽、二丁基雙十八基銨鹽等的二丁基二烷基銨鹽；甲基苄基雙十六基銨鹽等的甲基苄基二烷基銨鹽；二苄基雙十六基銨鹽等的二苄基二烷基銨鹽；三個十二基甲基銨鹽、三個十四基甲基銨鹽、三個十八基甲基銨鹽等的三烷基甲基銨鹽；三個十二基乙基銨鹽等的三烷基乙基銨鹽；三個十二基丁基銨鹽等的三烷基丁基銨鹽；4-胺基-正丁酸、6-胺基-正己酸、8-胺基辛酸、10-胺基癸酸、12-胺基十二酸、14-胺基十四酸、16-胺基十六酸、18-胺基十八酸等的ω-胺基酸等。又，於含有羥基及/或醚基的銨鹽之中，甲基二烷基（PAG）銨鹽、乙基二烷基（PAG）銨鹽、丁基二烷基（PAG）銨鹽、二甲基雙（PAG）銨鹽、二乙基雙（PAG）銨鹽、二丁基雙（PAG）銨鹽、甲基烷基雙（PAG）銨鹽、乙基烷基雙（



S

PAG）銨鹽、丁基烷基雙（PAG）銨鹽、甲基三（PAG）銨鹽、乙基三（PAG）銨鹽、丁基三（PAG）銨鹽、四（PAG）銨鹽（惟，烷基表示十二基、十四基、十六基、十八基、二十基等碳數12以上的烷基，PAG表示聚烷二醇殘基，較佳表示碳數20以下的聚乙二醇殘基或聚丙二醇殘基）等之含有至少一個烷二醇殘基的四級銨鹽亦可作爲有機膨潤化劑使用。其中，較佳爲三甲基十二基銨鹽、三甲基十四基銨鹽、三甲基十六基銨鹽、三甲基十八基銨鹽、二甲基雙十二基銨鹽、二甲基雙十四基銨鹽、二甲基雙十六基銨鹽、二甲基雙十八基銨鹽、二甲基二牛脂基銨鹽。再者，此等有機膨潤化劑亦可單獨或以複數種類的混合物使用。

於本發明中，相對於聚醯胺化合物100質量份而言，較宜使用加有0.5～8質量份的經有機膨潤化劑所處理的層狀矽酸鹽，尤佳爲1～6質量份，更佳爲2～5質量份。層狀矽酸鹽的添加量若少於0.5質量份，則由於阻氣性的改善效果小而不宜。又，若多於8質量份，則阻氣層混濁而損害容器的透明性。

於聚醯胺組成物中，層狀矽酸鹽較佳爲不局部凝聚而均勻分散。此處所言的均勻分散，就是指在聚醯胺組成物中，層狀矽酸鹽分離成平板狀，彼等的50%以上具有5nm以上的層間距離。此處所謂的層間距離，就是指平板狀物的重心間距離。此距離愈大則分散狀態愈良好，透明性等的外觀良好，而且可提高對氧氣、二氧化碳氣體等的阻氣

性。

3-1-3.膠化防止・魚眼低減劑

於本發明的聚醯胺組成物中，較佳爲在聚醯胺化合物中添加由醋酸鈉、醋酸鈣、醋酸鎂、硬脂酸鈣、硬脂酸鎂、硬脂酸鈉及彼等的衍生物中所選出的1種以上之羧酸鹽類。此處作爲該衍生物，可舉出12-羥基硬脂酸鈣、12-羥基硬脂酸鎂、12-羥基硬脂酸鈉等的12-羥基硬脂酸金屬鹽等。藉由添加前述羧酸鹽類，可防止在成形加工中所發生的聚醯胺化合物之膠化或減低成型體中的魚眼，提高成形加工的適合性。

作爲前述羧酸鹽類的添加量，以聚醯胺組成物中的濃度表示，較佳爲400～10000 ppm，尤佳爲800～5000 ppm，更佳爲1000～3000 ppm。若爲400 ppm以上，則可抑制聚醯胺化合物的熱降解，防止膠化。又，若爲10000 ppm以下，則聚醯胺組成物不發生成形不良，亦沒有著色或白化。於熔融的聚醯胺化合物中，推測若鹼性物質的羧酸鹽類存在，則延遲聚醯胺化合物之因熱所致的變性，可抑制被視爲最終變性物的凝膠之生成。再者，前述羧酸鹽類係處理性優異，其中較佳爲硬脂酸金屬鹽，因爲便宜而且具有作爲滑劑的效果，可使成形加工更安定化。再者，羧酸鹽類的形狀係沒有特別的限制，當粉體且其粒徑小者進行乾式混合時，爲了使在聚醯胺組成物中容易地均勻分散，其粒徑較佳爲0.2mm以下。



S

3-1-4.抗氧化劑

本發明的聚醯胺組成物，從抑制氧吸收性能的觀點或抑制機械物性降低的觀點來看，較佳爲含有抗氧化劑。作爲抗氧化劑，可例示銅系抗氧化劑、受阻酚系抗氧化劑、受阻胺系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑等，其中較佳爲受阻酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑。

作爲受阻酚系抗氧化劑的具體例，可舉出三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2,4-雙-(正辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-第三丁基苯胺基)-1,3,5-三呻、季戊四醇四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,2-硫代-二亞乙基雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、十八基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2,2-硫代雙(4-甲基-6-1-丁基苯酚)、N,N'-六亞甲基雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基-羥基內桂醯胺)、3,5-二-第三丁基-4-羥基-苄基膦酸酯-二乙基酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-丁基-4-羥基苄基)苯、雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基磺酸乙基鈣、三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-異氰尿酸酯、2,6-二-第三丁基-對甲酚、丁基化羥基茴香醚、2,6-二-第三丁基-4-乙基苯酚、硬脂基-β-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2,2'-亞甲基雙-(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-乙基-6-第

三丁基苯酚）、4,4'-硫代雙-（3-甲基-6-第三丁基苯酚）、辛基化二苯基胺、2,4-雙[（辛硫基）甲基]-鄰甲酚、異辛基-3-（3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基）丙酸酯、4,4'-亞丁基雙（3-甲基-6-第三丁基苯酚、3,9-雙[1,1-二甲基-2-[β-（3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基）丙醯氧基]乙基]2,4,8.10-氧雜螺[5,5]十一烷、1,1,3-三（2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基）丁烷、1.3,5-三甲基-2,4,6-三（3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基）苯、雙[3,3'-雙-（4'-羥基-3'-第三丁基苯基）丁酸]甘醇酯、1,3,5-三（3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苄基）-sec-三吡-2,4,6-（1H,3H,5H）三酮、d-α-生育酚等。此等可爲單獨或以它們的混合物使用。作爲受阻酚化合物的市售品之具體例，可舉出BASF公司製的Irganox 1010或Irganox 1098（皆商品名）。

作爲磷系抗氧化劑的具體例，可舉出亞磷酸三苯酯、亞磷酸三個十八酯、亞磷酸三癸酯、亞磷酸三壬基苯酯、亞磷酸二苯基異癸酯、雙（2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基）季戊四醇二亞磷酸酯、雙（2,4-二-第三丁基苯基）季戊四醇二亞磷酸酯、三（2,4-二-第三丁基苯基）亞磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯、四（十三基-4,4'-亞異丙基二苯基二亞磷酸酯、2,2-亞甲基雙（4,6-二-第三丁基苯基）辛基亞磷酸酯等的有機磷化合物。此等可爲單獨或以它們的混合物使用。

聚醯胺組成物中的抗氧化劑之含量，只要是不損害組成物的各種性能之範圍，則可沒有特別的限制而使用，但



S

從控制氧吸收性能的觀點或抑制機械物性降低的觀點，相對於本發明的聚醯胺化合物100質量份而言，較佳爲0.001～3質量份，更佳爲0.01～1質量份。

3-1-5.耐衝擊性改良材

於含有本發明的聚醯胺化合物之醯胺組成物中，爲了改善耐衝擊性、薄膜的耐針孔性、柔軟性，亦可添加耐衝擊性改良材。作爲耐衝擊性改良材，可添加聚烯烴、聚醯胺彈性體、苯乙烯-丁二烯共聚合樹脂的氫化處理物、離子聚合物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚合樹脂、乙烯-丙烯酸乙酯共聚合樹脂的馬來酸酐改性品、乙烯-甲基丙烯酸共聚合樹脂、尼龍6,66,12、尼龍12、尼龍12彈性體、乙烯-丙烯共聚合彈性體、聚酯彈性體等。耐衝擊性改良材的添加量較佳爲1～10質量%，更佳爲1～5質量%，特佳爲2～3質量%。添加量若多，則透明性、阻氣性降低。添加量若少，則耐衝擊性、薄膜的耐針孔性、柔軟性係不太有改善。

3-2.樹脂

按照所要求的用途或性能，亦可將本發明的聚醯胺化合物與各種樹脂混合而成爲聚醯胺組成物。作爲與本發明的聚醯胺化合物混合之樹脂，沒有特別的限定，較佳爲選自由聚烯烴、聚酯、聚醯胺、聚乙烯醇及來自植物的樹脂所成群的至少一種。

於此等之中，爲了有效地發揮氧吸收效果，較佳爲與

如聚酯、聚醯胺及聚乙烯醇的阻氣性高之樹脂的摻合物。

本發明的聚醯胺化合物與樹脂之混合，係可使用習知的方法，較佳爲熔融混合。將本發明的聚醯胺化合物與樹脂熔融混合，以製造所欲的丸粒、成形體時，可使用壓出機等來熔融摻合。壓出機係可爲單軸、2軸中的任一種壓出機，從混合性的觀點來看，較佳爲2軸壓出機。又，作爲進行熔融的螺桿，可使用所謂尼龍用或聚烯烴用的緩壓縮、急壓縮型、單螺紋、雙螺紋等眾所周知之螺桿，不受此所限定。

3-2-1.聚烯烴

作爲聚烯烴的具體例，可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1等的烯烴均聚物；乙烯-丙烯無規共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯-聚丁烯-1共聚物、乙烯-環狀烯烴共聚物等的乙烯與α-烯烴之共聚物；乙烯-α,β-不飽和羧酸共聚物、乙烯-α,β-不飽和羧酸酯共聚物、乙烯-α,β-不飽和羧酸共聚物的離子交聯物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的部分或完全皂化物等其它乙烯共聚物；此等聚烯烴經馬來酸酐等的酸酐等所接枝改性之接枝改性聚烯烴等。

3-2-2.聚酯

前述聚酯係指由含有二羧酸的多元羧酸及此等的酯形成性衍生物中選出的一種或二種以上與含有二醇的多元醇



S

中選出的一種或二種以上所成者，或由羥基羧酸及此等的酯形成性衍生物所成者，或由環狀酯所成者。

作爲二羧酸，可舉出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸二羧酸、十二烷二羧酸、十四烷二羧酸、十六烷二羧酸、3-環丁烷二羧酸、1,3-環戊烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、2,5-降冰片烷二羧酸、二聚酸等所例示的飽和脂肪族二羧酸或此等的酯形成性衍生物、富馬酸、馬來酸、伊康酸等所例示的不飽和脂肪族二羧酸或此等的酯形成性衍生物、鄰酞酸、異酞酸、對酞酸、聯苯甲酸、1,3-萘二羧酸、1.4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、4,4'-聯苯基二羧酸、4,4'-聯苯基磺二羧酸、4,4'-聯苯基醚二羧酸、1,2-雙（苯氧基）乙烷-p,p'-二羧酸、雙羥萘（pamoic）酸、蒽二羧酸等所例示的芳香族二羧酸或此等的酯形成性衍生物、5-鈉磺基異酞酸、2-鈉磺基對酞酸、5-鋰磺基異酞酸、2-鋰磺基對酞酸、5-鉀磺基異酞酸、2-鉀磺基對酞酸等所例示之含有金屬磺酸鹽基的芳香族二羧酸或彼等的低級烷基酯衍生物等。

於上述二羧酸之中，從所得之聚酯的物理特性等之點來看，特佳爲對酞酸、異酞酸、萘二羧酸的使用，視需要亦可與其它二羧酸共聚合。

作爲此等二羧酸以外的多元羧酸，可舉出乙烷三羧酸、丙烷三羧酸、丁烷四羧酸、苯均四酸、偏苯三酸、均苯

三酸、3,4,3',4'-聯苯基四羧酸及此等的酯形成性衍生物等。

作爲二醇，可舉出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,2-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二乙醇、1,10-十亞甲基二醇、1,12-十二烷二醇、聚乙二醇、聚三亞甲基二醇、聚四亞甲基二醇等所例示的脂肪族二醇、氫醌、4,4'-二羥基雙酚、1,4-雙（β-羥基乙氧基）苯、1,4-雙（β-羥基乙氧基苯基）碸、雙（對羥基苯基）醚、雙（對羥基苯基）碸、雙（對羥基苯基）甲烷、1,2-雙（對羥基苯基）乙烷、雙酚A、雙酚C、2,5-萘二醇、在此等的二醇附加環氧乙烷而成之二醇等所例示之芳香族二醇。

於上述二醇之中，特別合適爲使用乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇當作主成分。作爲此等二醇以外的多元醇，可舉出三羥甲基甲烷、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、甘油、己三醇等。作爲羥基羧酸，可舉出乳酸、檸檬酸、蘋果酸、酒石酸、羥基乙酸、3-羥基丁酸、對羥基苯甲酸、對（2-羥基乙氧基）苯甲酸、4-羥基環己烷羧酸或此等的酯形成性衍生物等。

作爲環狀酯，可舉出ε-己內酯、β-丙內酯、β-甲基-β-丙內酯、δ-戊內酯、乙交酯、丙交酯等。



S

作爲多元羧酸、羥基羧酸的酯形成性衍生物，可例示此等的烷基酯、醯氯、酸酐等。

作爲本發明所用的聚酯，主要的酸成分爲對酞酸或其酯形成性衍生物或萘二羧酸或其酯形成性衍生物且主要的二醇成分爲烷二醇之聚酯係較佳。

主要的酸成分爲對酞酸或其酯形成性衍生物之聚酯，較佳爲相對於全部酸成分而言，含有合計爲70莫耳%以上的對酞酸或其酯形成性衍生物之聚酯，尤佳爲含有其80莫耳%以上之聚酯，更佳爲含有其90莫耳%以上之聚酯。主要的酸成分爲萘二羧酸或其酯形成性衍生物之聚酯亦同樣地，較佳爲含有合計爲70莫耳%以上的萘二羧酸或其酯形成性衍生物之聚酯，尤佳爲含有其80莫耳%以上之聚酯，更佳爲含有其90莫耳%以上之聚酯。

作爲本發明所用的萘二羧酸或其酯形成性衍生物，較佳爲上述二羧酸類所例示的1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2.6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸或此等的酯形成性衍生物。

主要的二醇成分爲烷二醇的聚酯，較佳爲相對於全部二醇成分而言，含有合計爲70莫耳%以上的烷二醇之聚酯，尤佳爲含有其80莫耳%以上之聚酯，更佳爲含有其90莫耳%以之聚酯。此處所言的烷二醇，亦可在分子鏈中含有取代基或脂環構造。

上述對酞酸/乙二醇以外的共聚合成分，在使透明性與成形性並存上，較佳爲選自由異酞酸、2,6-萘二羧酸、

二乙二醇、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及2-甲基-1,3-丙二醇所成群之至少一種以上，特佳爲選自由異酞酸、二乙二醇、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇所成群之至少一種以上。

本發明中所用的聚酯之較佳一例係主要重複單位由對酞酸乙二酯所構成之聚酯，尤佳爲含有70莫耳%以上的對酞酸乙二酯單位之線狀聚酯，更佳爲含有80莫耳%以上的對酞酸乙二酯單位之線狀聚酯，特佳爲含有90莫耳%以上的對酞酸乙二酯單位之線狀聚酯。

又，本發明中所用的聚酯之較佳其它一例係主要重複單位由2,6-萘二甲酸乙酯所構成之聚酯，尤佳爲含有70莫耳%以上的2,6-萘二甲酸乙酯單位之線狀聚酯，更佳爲含有80莫耳%以上的2,6-萘二甲酸乙酯單位之線狀聚酯，特佳爲含有90莫耳%以上的2,6-萘二甲酸乙酯單位之線狀聚酯。

還有，作爲本發明中所用的聚酯之較佳其它例，爲含有70莫耳%以上的對酞酸丙二酯單位之線狀聚酯，含有70莫耳%以上的萘二甲酸丙二酯單位之線狀聚酯，含有70莫耳%以上的對酞酸1,4-環己二甲酯單位之線狀聚酯，含有70莫耳%以上的萘二甲酸丁二酯單位之線狀聚酯，或含有70莫耳%以上的對酞酸丁二酯單位之線狀聚酯。

特別地作爲聚酯全體的組成，在使透明性與成形性並存上，較佳爲對酞酸/異酞酸//乙二醇之組合、對酞酸//乙二醇/1,4-環己烷二甲醇之組合、對酞酸//乙二醇/新戊二醇



S

之組合。再者，當然不用說，在酯化（酯交換）反應、聚縮合反應中亦可含有少量（5莫耳%以下）的由乙二醇之二聚化所產生的二乙二醇。

又，作爲本發明中所用的聚酯之較佳其它例，可舉出由羥乙酸或羥乙酸甲酯的聚縮合或乙交酯的閉環聚縮合所得之聚羥乙酸。於此聚羥乙酸中，亦可將丙交酯等的其它成分共聚合。

3-2-3.聚醯胺

本發明所使用的聚醯胺（此處所言的“聚醯胺”係指與本發明的“聚醯胺化合物”混合的聚醯胺樹脂，不是指本發明的“聚醯胺化合物”本身），例如是以由內醯胺或胺基羧酸所衍生的單位爲主構成單位之聚醯胺或以脂肪族二胺與脂肪族二羧酸所衍生的單位爲主構成單位之脂肪族聚醯胺，以脂肪族二胺與芳香族二羧酸所衍生的單位爲主構成單位的部分芳香族聚醯胺，以芳香族二胺與脂肪族二羧酸所衍生的單位爲主構成單位的部分芳香族聚醯胺等，視需要亦可將主構成單位以外的單體單位共聚合。

作爲前述內醯胺或胺基羧酸，可使用ε-己內醯胺或月桂內醯胺等的內醯胺類、胺基己酸、胺基十一酸等的胺基羧酸類、對胺基甲基苯甲酸般的芳香族胺基羧酸等。

作爲前述脂肪族二胺，可使用碳數2～12的脂肪族二胺或其機能衍生物。再者，亦可爲脂環族的二胺。脂肪族二胺係可爲直鏈狀的脂肪族二胺，也可爲具有支鏈的鏈狀

之脂肪族二胺。作爲如此之直鏈狀的脂肪族二胺之具體例，可舉出乙二胺、1-甲基乙二胺、1,3-丙二胺、四亞甲基二胺、五亞甲基二胺、六亞甲基二胺、七亞甲基二胺、八亞甲基二胺、九亞甲基二胺、十亞甲基二胺、十一亞甲基二胺、十二亞甲基二胺等的脂肪族二胺。又，作爲脂環族二胺的具體例，可舉出環己烷二胺、1,3-雙（胺基甲基）環己烷、1,4-雙（胺基甲基）環己烷等。

又，作爲前述脂肪族二羧酸，較佳爲直鏈狀的脂肪族二羧酸或脂環族二羧酸，尤特佳爲具有碳數4～12的亞烷基之直鏈狀脂肪族二羧酸。作爲如此的直鏈狀脂肪族二羧酸之例，可舉出己二酸、癸二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二聚酸及此等的機能的衍生物等。作爲脂環族二羧酸，可舉出1,4-環己烷二羧酸、六氫對酞酸、六氫異酞酸等的脂環式二羧酸。

又，作爲前述芳香族二胺，可舉出間苯二甲基二胺、對苯二甲基二胺、對雙（2-胺基乙基）苯等。

還有，作爲前述芳香族二羧酸，可舉出對酞酸、異酞酸、酞酸、2,6-萘二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸及其機能衍生物等。

作爲具體的聚醯胺，可舉出聚醯胺4、聚醯胺6、聚醯胺10、聚醯胺11、聚醯胺12、聚醯胺4,6、聚醯胺6,6、聚醯胺6,10、聚醯胺6T、聚醯胺9T、聚醯胺6IT、聚間苯二甲基己二醯二胺（聚醯胺MXD6）、異酞酸共聚合聚間苯



S

二甲基己二醯二胺（聚醯胺MXD6I）、聚苯二甲基癸二醯二胺（聚醯胺MXD10）、聚間苯二甲基十二醯二胺（聚醯胺MXD12）、聚1,3-雙胺基環己烷己二醯二胺（聚醯胺BAC6）、聚對苯二甲基癸二醯二胺（聚醯胺PXD10）等。作爲更佳的聚醯胺，可舉出聚醯胺6、聚醯胺MXD6、聚醯胺MXD6I。

又，作爲前述聚醯胺的共聚合成分，可使用具有至少一個末端胺基或末端羧基的數量平均分子量爲2000～20000之聚醚，或前述具有末端胺基的聚醚之有機羧酸鹽，或前述具有末端羧基的聚醚之胺基鹽。作爲具體例，可舉出雙（胺基丙基）聚（環氧乙烷）（數量平均分子量爲2000～20000的聚乙二醇）。

還有，前述部分芳香族聚醯胺亦可在實質上線狀的範圍內含有偏苯三酸、苯均四酸等的3元以上之多元羧酸所衍生的構成單位。

前述聚醯胺係基本上可藉由習知的在水共存在下之熔融聚縮合法或水不存在下之熔融聚縮合法，或將此等的熔融聚縮合法所得之聚醯胺進一步固相聚合之方法等來製造。熔融聚縮合反應係可以一階段進行，而且也可分多階段進行。此等可由分批式反應裝置所構成，而且也可由連續式反應裝置所構成。又，熔融聚縮合步驟與固相聚合步驟係可連續地運轉，也可分開地運轉。

3-2-4.聚乙烯醇

作爲聚乙烯醇的具體例，可舉出聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物及其部分或完全皂化物等。再者，亦可使用其改性品。

3-2-5.來自植物的樹脂

作爲來自植物的樹脂之具體例，亦有與上述樹脂重複的部分，沒有特別的限定，可舉出以眾所周知的各種石油以外者爲原料的脂肪族聚酯系生分解性樹脂。作爲脂肪族聚酯系生分解性樹脂，例如可舉出聚羥乙酸（PGA）、聚乳酸（PLA）等的聚（α-羥基酸）；聚丁二酸丁二酯（PBS）、聚丁二酸乙二酯（PES）等的聚烷二酸烷二酯等。

4.聚醯胺化合物及聚醯胺組成物之用途

本發明的聚醯胺化合物及聚醯胺組成物係可利用於要求阻氣性或氧吸收性能的一切用途。例如，可將本發明的聚醯胺化合物單獨地填充於小袋等而作爲氧吸收劑利用。

作爲本發明的聚醯胺化合物及聚醯胺組成物之代表的利用例，可舉出包裝材料或包裝容器等的成型體，惟不受此等所限定。可將本發明的聚醯胺化合物或聚醯胺組成物加工成彼等成型體的至少一部而使用。例如，可將本發明的聚醯胺化合物或聚醯胺組成物作爲薄膜狀或薄片狀的包裝材料之至少一部使用，而且可作爲瓶、盤、杯、管、平袋或自立袋等的各種囊袋等之包裝容器的至少一部分使用



S

。再者，此等包裝材料或包裝容器的成型體之構造，係可爲由本發明的聚醯胺化合物或聚醯胺組成物所成的層之單層構造，也可爲組合有該層與其它熱塑性樹脂所成的層之多層構造。由本發明的聚醯胺化合物或聚醯胺組成物所成的層之厚度係沒有特別的限制，較佳爲具有1μm以上的厚度。

包裝材料及包裝容器等的成形體之製造方法係沒有特別的限定，可利用任意的方法。例如，關於薄膜狀或薄片狀的包裝材料或管狀的包裝材料之成形，可通過T模頭、循環器等，將已熔融的聚醯胺化合物或聚醯胺組成物由附屬的壓出機壓出而製造。再者，以上述方法所得之薄膜狀的成形體，亦可藉由將此延伸而加工成延伸薄膜。關於瓶狀的包裝容器，可藉由從射出成形機，在將模具中所熔融的聚醯胺化合物或聚醯胺組成物射出以製造預形體後，加熱到延伸溫度爲止，進行吹塑延伸而得。

又，盤或杯等的容器係可藉由從射出成形機，將在模具中所熔融的聚醯胺化合物或聚醯胺組成物射出而製造之方法，或將薄片狀的包裝材料以真空成形或氣壓成形等的成形法進行成形而得。包裝材料或包裝容器係可不按照上述製造方法，而經過各式各樣的方法來製造。

使用本發明的聚醯胺化合物及聚醯胺組成物所得之包裝材料或包裝容器，係適用於收納、保存各式各樣的物品。例如，可收納、保存飲料、調味料、穀類、需要無菌的填充或加熱殺菌之液體及固體加工食品、化學藥品、液體

生活用品、醫藥品、半導體積體電路以及電子裝置等各種物品。

實施例

以下，藉由實施例來更詳細說明本發明，惟本發明不受此等實施例所限定。

再者，於以下的實施例中，將聚（環己烷-1,3-二亞甲基）己二醯二胺稱爲「N-1,3BAC6」（再者，此處的「6」係來脂肪族二羧酸的單位之碳數）。

實施例及比較例所得之聚醯胺化合物的成分組成、相對黏度、數量平均分子量、玻璃轉移溫度及熔點係用以下的方法測定。又，用以下的方法進行氧吸收量、透氧係數及霧度的測定、官能試驗以及拉伸試驗。

（1）成分組成

使用$^{1}$H-NMR（400MHz,日本電子（股）製，商品名：JNM-AL400，測定模式：NON($^{1}$H)），實施共聚物的成分組成之定量。具體地，使用甲酸-d當作溶劑來調製聚醯胺化合物的5質量%之溶液，實施$^{1}$H-NMR測定。

（2）相對黏度

精秤丸粒狀樣品0.2g，於96%硫酸100ml中在20～30℃攪拌溶解。完全溶解後，迅速在佳能-芬斯科型黏度計中取溶液5ml，於25℃的恆溫漕中放置10分鐘後，測定落下



S

時間（t）。又，亦同樣地測定96%硫酸本身的落下時間（$t_0$）。用下式，由t及$t_0$來算出相對黏度。

相對黏度 = $t/t_0$

（3）數量平均分子量（Mn）

首先，精秤聚醯胺化合物，於苯酚/乙醇=4/1容量溶液中在20～30℃攪拌溶解，完全溶解後，一邊攪拌，一邊用甲醇5ml沖洗容器內壁，以0.01 mol/L鹽酸水溶液進行中和滴定，求得末端胺基濃度[$NH_2$]。

又，精秤聚醯胺化合物，於苯甲醇中在氮氣流下於160～180℃攪拌溶解，完全溶解後，在氮氣流下冷卻到80℃以下爲止，邊攪拌邊用甲醇10ml沖洗容器內壁，以0.01 mol/L氫氧化鈉水溶液進行中和滴定，求得末端羧基濃度[COOH]。

由所測定的末端胺基濃度[$NH_2$]及末端羧基濃度[COOH]，用下式求得數量平均分子量。

數量平均分子量 = 2/([$NH_2$]+[COOH])

[$NH_2$]：末端胺基濃度（當量/g）

[COOH]：末端羧基濃度（當量/g）

（4）玻璃轉移溫度及熔點

使用差示掃描熱量計（（股）島津製作所製，商品名：DSC-60），以10℃/分鐘的升溫速度，在氮氣流下進行DSC測定（差示掃描熱量測定），求得玻璃轉移溫度（Tg

）及熔點（Tm）。

（5）氧吸收量

將厚度約100μm的薄膜樣品切成400cm$^2$，於由鋁箔層合薄膜所成的25cm×18cm之3邊密封袋中，與含水10ml的棉一起加入，密封以使得袋內空氣量成爲400ml。袋內的濕度爲100%RH（相對濕度）。在40℃下保存28天後，用氧濃度計（東麗工程（股）製，商品名：LC-700F）測定袋內的氧濃度，由此氧濃度來計算氧吸收量（cc/g）。數值愈高則氧吸收性能愈優良。

再者，於實施例103、401～403及比較例401～403中，代替上述薄膜樣品，使用以藥包紙包有聚醯胺化合物的丸粒或粉碎物經粉碎機所細化的粉狀樣品2g者，與上述同樣地計算氧吸收量。

（6）透氧係數

使用根據ASTM D3985的氧穿透率測定裝置（Mocon公司製，型式：OX-TRAN 2/21SH），測定100μm薄膜在23℃、60%RH的氧穿透率，換算成透氧係數（cc・mm/（m$^2$・day・atm））。數值愈低則氧的透過量愈少而較佳。

（7）官能試驗評價

將薄膜樣品切成400cm$^2$的試驗片，或聚醯胺化合物的丸粒或粉碎物經粉碎機所細化而得之粉狀樣品2g經藥包紙



S

所包住者，於由鋁箔層合薄膜（最內層的密封劑係使用無臭等級）所成的25cm×18cm之3邊密封袋中，與含水10ml的棉一起加入，密封以使得袋內空氣量成爲400ml。袋內的濕度爲100%RH。在40℃下保存28天後，用注射器取出袋內的空氣，經由10人的小組成員來聞臭氣而評價。作爲比較用的空白組，亦準備未裝有薄膜樣品及粉狀樣品者。官能試驗評價係根據以下的基準來實施，算出10人的評價之平均值。數值愈低則臭味愈少而較佳。

（評價基準）

0：沒有感覺到臭味（空白組）。

1：稍微感覺到與空白組之差。

2：感覺到與空白組之差。

3：感覺到與空白組之頗差。

（8）拉伸試驗

於40℃100%RH的恆溫槽中將厚度約100μm的薄膜樣品保存28天使吸收氧後，將薄膜在23℃50%RH下調濕1星期。將此薄膜樣品切割成寬度10mm、長度100mm，藉由拉伸試驗機（東洋精機（股）製，商品名：Strograph Vl-C），以50 mm/min的拉伸速度進行拉伸，測定薄膜斷裂時的荷重，藉由下式求得拉伸斷裂強度。

拉伸斷裂強度（MPa）=切斷時的荷重（N）/試料薄膜之截面積（$mm^2$）

將由本試驗所得之拉伸斷裂強度當作機械物性保持的指標。再者，作爲比較，將未保存（氧吸收前）的薄膜樣品在23℃50%RH下調濕1星期後，同樣地實施拉伸試驗。氧吸收後的數值愈高則樹脂的劣化愈少而較佳。

（9）霧度（Haze）

依據JIS-K-7105，對於厚度約100μm的薄膜樣品，用曇值測定裝置（日本電色工業（股）製，型式：COH-300A）測定，換算成爲每100μm的霧度。數值愈低則著色愈少而較佳。

實施例101

（聚醯胺化合物經由常壓滴下法的熔融聚合）

於具備攪拌機、部分冷凝器、全冷凝器、溫度計、滴液漏斗及氮導入管、線料模頭的內容積50公升之反應容器中，置入已精秤的己二酸（旭化成化學（股）製）13000g（89.0 mol）、DL-丙胺酸（股）武藏野化學研究所製）880.56g（9.88 mol）、次磷酸鈉11.9g（0.11 mol）、醋酸鈉6.16g（0.075 mol）充分氮氣置換後，更在少量的氮氣流下邊攪拌系內邊加熱到170℃爲止。於攪拌下在其中滴下cis體/trans體比率爲74/26（mol%）之1,3-雙（胺基甲基）環己烷（三菱氣體化學（股）製）12433g（88.7 mol），邊將所生成的縮合水去除到系外邊連續將系內升溫。1,3-雙（胺基甲基）環己烷的滴下結束後，在內溫爲260℃



S

繼續反應40分鐘。然後，用氮氣加壓系內，自線料模頭取出聚合物，將其丸粒化而得到約23kg的聚醯胺化合物。

（聚醯胺化合物之固相聚合）

其次、於設有氮氣體導入管、真空管路、真空泵、內溫測定用的熱電偶之附夾套的轉鼓乾燥器中，加入前述聚醯胺化合物，一邊以一定速度使旋轉，一邊以純度爲99容量%以上的氮氣充分置換轉鼓乾燥器內部後，在相同的氮氣流下加熱轉鼓乾燥器，費約150分鐘將丸粒溫度升溫到150℃。於丸粒溫度到達150℃的時間點將系內的壓力減壓至1torr以下。再繼續升溫，費約70分鐘將丸粒溫度升溫到190℃爲止後，在190℃保持30分鐘。接著，在系內導入純度爲99容量%以上的氮氣，使轉鼓乾燥器旋轉著而進行冷卻，得到DL-丙胺酸共聚合N-1,3BAC6（聚醯胺化合物101）。

圖1中顯示N-1,3-BAC6的$^{1}$H-NMR圖，圖2中顯示聚醯胺化合物101的$^{1}$H-NMR圖。

圖1中顯示將在0.70～1.95 ppm的範圍之來自於1,3-BAC的氫之吸收峰全部累計的數值13.9802（將此數值當作a）。再者，在1,3-BAC的重複單位中之環己烷環含有10個氫。又，在2.5 ppm附近顯示將來自與己二酸之羰基鄰接的亞甲基之氫所得的吸收峰累計之數值4.0000（將此數值當作b）。另一方面，圖2中顯示將在0.65～1.95 ppm的範圍之來自DL-丙胺酸的甲基之氫的吸收峰及來自1,3-BAC之

氫的吸收峰全部累計的數值14.2631（將由含有其它實施例的胺基酸組成爲不同的各種測定樣品所得之此數值當作c）。此時，由c扣除a後的剩餘之積分強度（c-a）係來自於聚醯胺化合物中的DL-丙胺酸中之甲基。又，在2.5 ppm附近顯示將來自與己二酸之羰基鄰接的亞甲基之氫所得的吸收峰累計之數值4.0000（將此數值當作d）。由於b與d的數值係相同，積分強度（c-a）係可當作來自聚醯胺化合物中的DL-丙胺酸中之甲基的值。

因此，聚醯胺化合物中的DL-丙胺酸單位之量（莫耳%）係藉由下式算出。

[數 1]

$$\text{聚醯胺化合物中的DL-丙胺酸單位之量(莫耳\%)} = \frac{(c-a)/3}{(c/13)+d/4} \times 100$$

根據以上的計算，鑑定在聚醯胺化合物101中含有約5.3 mol%（計算上爲4.49 mol%）的DL-丙胺酸單位。因此，鑑定聚醯胺化合物101中，1,3-BAC單位/己二酸單位/DL-丙胺酸單位爲47.3/47.4/5.3（mol%比）。

於以下的實施例及比較例中，亦藉由同樣的手法，實施所調製的聚醯胺化合物之成分組成的定量。

（製作聚醯胺化合物之無延伸薄膜）

藉由25mmφ的單軸壓出機，將聚醯胺化合物101的丸粒，以壓出溫度260℃、螺桿旋轉數60 rpm、牽拉速度1.2 m/min進行製膜，而製作寬度200mm、厚度95～105μm的無延伸薄膜。



S

實施例102

除了變更DL-丙胺酸的添加量以使其在聚醯胺化合物中的含有率成爲11.1 mol%以外，藉由與實施例101同樣的方法，得到DL-丙胺酸共聚合N-1,3-BAC6（聚醯胺化合物102：1,3-BAC單位/己二酸單位/DL-丙胺酸單位=44.4/44.5/11.1（mol%比））及無延伸薄膜。

實施例103

除了變更DL-丙胺酸的添加量以使其在聚醯胺化合物中的含有率成爲25 mol%以外，藉由與實施例101同樣的方法，得到DL-丙胺酸共聚合N-1,3-BAC6（聚醯胺化合物103：1,3-BAC單位/己二酸單位/DL-丙胺酸單位=37.4/37.6/25.0（mol%比））。再者，由於聚合中分子量未充分上升，沒有進行前述的無延伸薄膜的拉伸斷裂強度、霧度值之評價。

實施例104

除了將α-胺基酸變更爲DL-2-胺基丁酸（DL-AABA，（股）日本FINECHEM製，精製品）以外，藉由與實施例101同樣的方法，得到DL-2-胺基丁酸共聚合N-1,3-BAC6（聚醯胺化合物104：1,3-BAC單位/己二酸單位/DL-2-胺基丁酸單位=47.3/47.4/5.3（mol%比））及無延伸薄膜。

實施例105

除了將α-胺基酸變更爲DL-苯基丙胺酸（DL-Phe，Sinogel Amino Acid Co., Ltd製）以外，藉由與實施例101同樣的方法，得到DL-苯基丙胺酸共聚合N-1,3-BAC6（聚醯胺化合物105：1,3-BAC單位/己二酸單位/DL-苯基丙胺酸單位=47.3/47.4/5.3（mol%比））及無延伸薄膜。

實施例106

除了將1,3-雙（胺基甲基）環己烷變更爲1,4-雙（胺基甲基）環己烷（三菱氣體化學（股）製，簡稱「1,4-BAC」）以外，藉由與實施例101同樣的方法，得到DL-丙胺酸共聚合N-1,4-BAC6（聚醯胺化合物106：1,4-BAC單位/己二酸單位/DL-丙胺酸單位=47.3/47.4/5.3（mol%比））及無延伸薄膜。

實施例107

除了作爲芳香族二羧酸，以共聚合比成爲4.7 mol%的方式更使異酞酸（IA，A.G International Chemical（股）製）共聚合以外，藉由與實施例101同樣的方法，得到DL-丙胺酸、異酞酸共聚合N-1,3-BAC6（聚醯胺化合物107：1,4-BAC單位/己二酸單位/異酞酸單位/DL-丙胺酸單位=47.3/42.7/4.7/5.3（mol%比））及無延伸薄膜。

實施例108



S

除了將己二酸變更爲癸二酸（伊藤製油（股）製）以外，藉由與實施例101同樣的方法，得到DL-丙胺酸共聚合N-1,3-BAC10（聚醯胺化合物108：1,3-BAC單位/癸二酸單位/DL-丙胺酸單位=47.3/47.4/5.3（mol%比））及無延伸薄膜。

比較例101

（聚醯胺化合物經由常壓滴下法的熔融聚合）

於具備攪拌機、部分冷凝器、全冷凝器、溫度計、滴液漏斗及氮導入管、線料模頭的內容積50公升之反應容器中，置入已精秤的己二酸（旭化成化學（股）製）13000g（89.0 mol）、次磷酸鈉11.5g（0.11 mol）、醋酸鈉5.96g（0.073 mol），充分氮氣置換後，更在少量的氮氣流下邊攪拌系內邊加熱到170℃爲止。於攪拌下在其中滴下1,3-雙（胺基甲基）環己烷（三菱氣體化學（股）製）12437g（88.7 mol），邊將所生成的縮合水去除到系外邊連續將系內升溫。1,3-雙（胺基甲基）環己烷的滴下結束後，在內溫爲260℃繼續反應40分鐘。然後，用氮氣加壓系內，自線料模頭取出聚合物，將其丸粒化而得到約23kg的聚醯胺化合物。

（聚醯胺化合物之固相聚合）

其次，於設有氮氣體導入管、真空管路、真空泵、內溫測定用的熱電偶之附夾套的轉鼓乾燥器中，加入前述聚

醯胺化合物，一邊以一定速度使旋轉，一邊以純度爲99容量%以上的氮氣充分置換轉鼓乾燥器內部後，在相同的氮氣流下加熱轉鼓乾燥器，費約150分鐘將丸粒溫度升溫到150℃。於丸粒溫度到達150℃的時間點將系內的壓力減壓至1torr以下。再繼續升溫，費約70分鐘將丸粒溫度升溫到190℃爲止後，在190℃保持30分鐘。接著，在系內導入純度爲99容量%以上的氮氣，使轉鼓乾燥器旋轉著而進行冷卻，得到N-1,3BAC6（聚醯胺化合物109）。

（聚醯胺化合物之無延伸薄膜製作）

藉由25mmφ的單軸壓出機，將聚醯胺化合物109的丸粒，以壓出溫度260℃、螺桿旋轉數60 rpm、牽拉速度1.2 m/min進行製膜，而製作寬度200mm、厚度95～105μm的無延伸薄膜。

比較例102

除了將己二酸變更爲cis體/trans體比率=70/30（mol%）的1,4-雙（胺基甲基）環己烷（1,4-BAC）（三菱氣體化學（股）製）以外，藉由與比較例101同樣的方法，得到N-1,4-BAC6（聚醯胺化合物110）及無延伸薄膜。

比較例103

除了將DL-丙胺酸變更爲在α位置具有二級氫的甘胺酸（（股）東京化成工業製）以外，藉由與實施例101同樣



S

的方法，得到甘胺酸共聚合N-1,3-BAC6（聚醯胺化合物111：1,3-BAC單位/己二酸單位/甘胺酸單位=47.3/47.4/5.3（mol%比））及無延伸薄膜。

比較例104

除了將DL-丙胺酸變更爲在α位置不具有氫的2-胺基異丁酸（2-胺基-2-甲基丙酸，AIB，（股）日本FINECHEM製，精製品）以外，藉由與實施例101同樣的方法，得到2-胺基-2-甲基丙酸共聚合N-1,3-BAC6（聚醯胺化合物112：1,3-BAC單位/己二酸單位/2-胺基甲基丙酸單位=47.3/47.4/5.3（mol%比））及無延伸薄膜。

比較例105

除了作爲芳香族二羧酸，以共聚合比成爲5 mol%的方式更使異酞酸（IA，A.G International Chemical（股）製）共聚合以外，藉由與比較例101同樣的方法，得到異酞酸共聚合N-1,3-BAC6（聚醯胺化合物113：1,3-BAC單位/己二酸單位/異酞酸單位=49.9/45.1/5.0（mol%比））及無延伸薄膜。

比較例106

除了將己二酸變更爲癸二酸（伊藤製油（股）製）以外，藉由與比較例101同樣的方法，得到N-1,3-BAC10（聚醯胺化合物114）及無延伸薄膜。

比較例107

對於聚醯胺化合物109，添加硬脂酸鈷以使組成物中的鈷含量成爲400 ppm，進行乾摻合。藉由30mmϕ的2軸壓出機，將所得之摻合物，以壓出溫度260℃、螺桿旋轉數60 rpm、進給螺桿旋轉數12 rpm、牽拉速度1.8 m/min進行製膜，而製作寬度200mm、厚度95～105μm的無延伸薄膜。

比較例108

對於聚醯胺化合物109的100質量份，添加馬來酸改性聚丁二烯（PB）（日本石油化學（股）製，商品名：M-2000-20）5質量份及硬脂酸鈷以使組成物中的鈷含量成爲400 ppm，進行乾摻合。藉由30 mmϕ的2軸壓出機，將所得之摻合物，以壓出溫度260℃、螺桿旋轉數60 rpm、進給螺桿旋轉數14 rpm、牽拉速度2.0 m/min進行製膜，而製作寬度200mm、厚度95～105μm的無延伸薄膜。

比較例109

對於聚醯胺化合物109，添加DL-丙胺酸（（股）武藏野化學研究所製）以使其組成物中的DL-丙胺酸含量成爲5質量%，進行乾摻合。以所得之摻合物彼此不共聚合的方式，使用15mmϕ的小型單軸壓出機，以壓出溫度240℃、螺桿旋轉數30 rpm、進給螺桿旋轉數14 rpm、牽拉速度1.0



S

m/min進行製膜，而製作寬度110mm、厚度95～105μm的無延伸薄膜。

表1

| | 聚醯胺化合物 | 胺基酸含有率(mol%) | 相對黏度 | Tg(℃) | 氧吸收量(cc/g) 40℃、28天後 | 透氧係數(cc・mm/(m²・day・atm)) | 官能試驗評價 | 拉伸斷裂強度(MPa) | | 霧度 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | 氧吸收前 | 氧吸收後 | |
| 實施例101 | DL-丙胺酸共聚合N-1,3-BAC6 | 5.3 | 2.6 | 105 | 11 | 0.06 | 1 | 65 | 60 | 1.1 |
| 實施例102 | DL-丙胺酸共聚合N-1,3-BAC6 | 11.1 | 2.4 | 105 | 20 | 0.04 | 1 | 65 | 61 | 1.2 |
| 實施例103 | DL-丙胺酸共聚合N-1,3-BAC6 | 25.0 | 1.4 | 105 | 43 | — | 1 | — | — | — |
| 實施例104 | DL-AABA*1)共聚合N-1,3-BAC6 | 5.3 | 2.6 | 105 | 9 | 0.06 | 1 | 64 | 59 | 1.2 |
| 實施例105 | DL-Phe*2)共聚合N-1,3-BAC6 | 5.3 | 2.6 | 105 | 10 | 0.06 | 1 | 65 | 61 | 1.1 |
| 實施例106 | DL-丙胺酸共聚合N-1,4-BAC6 | 5.3 | 2.6 | 107 | 10 | 0.07 | 1 | 71 | 65 | 1.1 |
| 實施例107 | DL-丙胺酸/IA *3)共聚合N-1,3-BAC6 | 5.3 | 2.3 | 112 | 8 | 0.08 | 1 | 65 | 60 | 1.3 |
| 實施例108 | DL-丙胺酸共聚合N-1,3-BAC10 | 5.3 | 2.5 | 74 | 6 | 0.2 | 1 | 65 | 60 | 0.7 |
| 比較例101 | N-1,3-BAC6 | 0.0 | 2.6 | 103 | 0 | 0.15 | 1 | 65 | 65 | 1.5 |
| 比較例102 | N-1,4-BAC6 | 0.0 | 2.6 | 104 | 0 | 0.12 | 1 | 71 | 65 | 1.4 |
| 比較例103 | 甘胺酸共聚合N-1,3-BAC6 | 5.3 | 2.4 | 104 | 2 | 0.15 | 1 | 65 | 63 | 1.8 |
| 比較例104 | AIB*4)共聚合N-1,3-BAC6 | 5.3 | 2.4 | 104 | 0 | 0.15 | 1 | 65 | 65 | 1.7 |
| 比較例105 | IA*3)共聚合N-1,3-BAC6 | 0.0 | 2.6 | 108 | 0 | 0.13 | 1 | 63 | 63 | 1.5 |
| 比較例106 | N-1,3-BAC10 | 0.0 | 2.4 | 74 | 0 | 0.5 | 1 | 53 | 53 | 0.7 |
| 比較例107 | N-1,3-BAC6 (Co混合)*5) | 0.0 | 2.5 | 104 | 3 | 0.13 | 2 | 65 | 48 | 1.8 |
| 比較例108 | N-1,3-BAC6 (Co+PB混合)*6) | 0.0 | 2.4 | 104 | 7 | 0.1 | 3 | 65 | 45 | 2.3 |
| 比較例109 | N-1,3-BAC6 (DL-丙胺酸混合)*7) | 0.0 | 2.4 | 104 | 0 | 0.15 | 1 | 65 | 62 | 1.3 |

*1) DL-AABA:DL-2-胺基丁酸
*2) DL-Phe:DL-苯基丙胺酸
*3) IA:異酞酸
*4) AIB :2-胺基異丁酸
*5) 混合的Co 400ppm
*6) 混合Co 400ppm及馬來酸改性聚丁二烯5質量份
*7) 混合DL-丙胺酸5質量%

將不具有三級氫的α-胺基酸共聚合而成之聚醯胺化合物，係氧吸收性能不充分（比較例103及104）。又，將鈷化合物混合於α-胺基酸未共聚合的聚醯胺化合物而成之組

成物，係顯示氧吸收性能及良好的透氧係數，透明性雖然良好，但由於添加鈷化合物，而成爲帶有藍色調的顏色，使用聚丁二烯者亦臭氣的發生特別多。再者，氧吸收後的薄膜係劣化而無法保持形狀，在包裝材料或包裝容器的用途中未必良好（比較例107、108）。又，不將具有三級氫的α-胺基酸共聚合，而僅與α-胺基酸未共聚合的聚醯胺混合之組成物，係不顯示氧吸收性能（比較例109）。

相對於此，將具有三級氫的α-胺基酸共聚合而成之聚醯胺化合物，係不用金屬而可展現充分的氧吸收性能，而且不發生令人不悅的臭氣（實施例101～108）。特別地，在薄膜樣品的情況，薄膜的透氧係數亦良好，透明性也良好，更且亦可保持氧吸收後的機械物性（實施例101～102及104～108）。

實施例201～216及比較例201～203

（聚醯胺化合物經由常壓滴下法的熔融聚合）

於各實施例201～216及比較例201～203中，如以下地製作聚醯胺化合物。於具備攪拌機、部分冷凝器、全冷凝器、溫度計、滴液漏斗及氮導入管、線料模頭的內容積50公升之反應容器中，加入表2記載的脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸、胺基酸、次磷酸鈉、醋酸鈉，充分氮氣置換後，更在少量的氮氣流下邊攪拌系內邊加熱到170℃爲止。於攪拌下在其中滴下cis體/trans體比率爲74/26（mol%）的1,3-雙（胺基甲基）環己烷（簡稱1,3-BAC），邊將所



S

生成的縮合水去除到系外邊連續將系內升溫。1,3-BAC的滴下結束後，在內溫爲240℃，邊注意攪拌扭矩的上升度邊繼續反應40～60分鐘。然後，用氮氣加壓系內，自線料模頭取出聚合物，將其丸粒化而得到約23kg的聚醯胺化合物。

（製作聚醯胺化合物之無延伸薄膜）

將實施例201～216及比較例201～203各自所得之聚醯胺化合物的丸粒在120℃真空乾燥6小時後，藉由25mmϕ的單軸壓出機，以壓出溫度245℃、螺桿旋轉數60 rpm、牽拉速度1.2 m/min進行製膜，而製作寬度200mm、厚度95～105μm的無延伸薄膜。

表2

| | | | 實施例201 | 實施例202 | 實施例203 | 實施例204 | 實施例205 | 實施例206 | 實施例207 | 實施例208 | 實施例209 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 二胺 | 1,3-BAC | g | 13000 | 12500 | 11500 | 10500 | 9500 | 12000 | 12000 | 11500 | 11500 |
| | | mol | 92.70 | 89.14 | 82.01 | 74.88 | 67.75 | 85.57 | 85.57 | 82.01 | 82.01 |
| 脂肪族二羧酸 | 己二酸 | g | 12122 | 10132 | 8989 | 7816 | 6600 | 6948 | 4169 | 8989 | 9321 |
| | | mol | 82.95 | 69.33 | 61.51 | 53.48 | 45.16 | 47.54 | 28.52 | 61.51 | 63.78 |
| | 癸二酸 | g | | | | | | | | | |
| | | mol | | | | | | | | | |
| | 十二烷二酸 | g | | | | | | | | | |
| | | mol | | | | | | | | | |
| 芳香族二羧酸 | 異酞酸 | g | 1621 | 3291 | 3406 | 3554 | 3752 | 6319 | 9478 | 3406 | 3028 |
| | | mol | 9.76 | 19.81 | 20.50 | 21.39 | 22.58 | 38.03 | 57.05 | 20.50 | 18.22 |
| | 對酞酸 | g | | | | | | | | | |
| | | mol | | | | | | | | | |
| | 2,6-萘二羧酸 | g | | | | | | | | | |
| | | mol | | | | | | | | | |
| 胺基酸 | DL-丙胺酸 | g | 869 | 1765 | 3653 | 5718 | 8047 | 1694 | 1694 | | |
| | | mol | 9.76 | 19.81 | 41.00 | 64.18 | 90.33 | 19.02 | 19.02 | | |
| | DL-2-胺基丁酸 | g | | | | | | | | 4228 | |
| | | mol | | | | | | | | 41.00 | |
| | DL-苯基丙胺酸 | g | | | | | | | | | 3010 |
| | | mol | | | | | | | | | 18.22 |
| | 甘胺酸 | g | | | | | | | | | |
| | | mol | | | | | | | | | |
| | 2-胺基異丁酸 | g | | | | | | | | | |
| | | mol | | | | | | | | | |
| 添加劑 | 次磷酸鈉 | g | 8.25 | 8.25 | 8.16 | 8.12 | 8.16 | 8.05 | 8.18 | 8.36 | 8.07 |
| | | mmol | 78 | 78 | 77 | 77 | 77 | 76 | 77 | 79 | 76 |
| | 乙酸鈉 | g | 5.74 | 5.74 | 5.69 | 5.66 | 5.68 | 5.61 | 5.70 | 5.82 | 5.62 |
| | | mmol | 70 | 70 | 69 | 69 | 69 | 68 | 70 | 71 | 69 |
| 加入的單體組成比 | 二胺 | mol% | 47.5 | 45.0 | 40.0 | 35.0 | 30.0 | 45.0 | 45.0 | 40.0 | 45.0 |
| | 脂肪族二羧酸 | mol% | 42.5 | 35.0 | 30.0 | 25.0 | 20.0 | 25.0 | 15.0 | 30.0 | 35.0 |
| | 芳香族二羧酸 | mol% | 5.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 10.0 | 10.0 |
| | 胺基酸 | mol% | 5.0 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 40.0 | 10.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 |
| 脂肪族二羧酸/(脂肪族二羧酸+芳香族二羧酸)(莫耳比) | | | 89.5 | 77.8 | 75.0 | 71.4 | 66.7 | 55.6 | 33.3 | 75.0 | 77.8 |
| 芳香族二羧酸/(脂肪族二羧酸+芳香族二羧酸)(莫耳比) | | | 10.5 | 22.2 | 25.0 | 28.6 | 33.3 | 44.4 | 66.7 | 25.0 | 22.2 |
| 胺基酸含有率 | | mol% | 5.1 | 9.6 | 19.2 | 28.8 | 39.1 | 10.0 | 10.2 | 19.4 | 9.8 |
| 相對黏度 | | | 2.0 | 1.9 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 2.1 | 2.2 | 2.0 | 2.1 |
| Tm | | ℃ | 211 | 202 | 193 | N.D. | N.D. | 191 | N.D. | 192 | 201 |
| 氧吸收量(40℃, 100%RH, 28天) | | cc/g | 8 | 17 | 30 | 42 | 49 | 20 | 21 | 27 | 14 |

*N.D. = 未檢測到



S

表2之續

| | | | 實施例210 | 實施例211 | 實施例212 | 實施例213 | 實施例214 | 實施例215 | 實施例216 | 比較例201 | 比較例202 | 比較例203 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 二胺 | 1,3-BAC | g | 10500 | 10000 | 12500 | 11500 | 12000 | 11000 | 10000 | 13000 | 12500 | 12000 |
| | | mol | 74.88 | 71.31 | 89.14 | 82.01 | 85.57 | 78.44 | 71.31 | 92.07 | 89.14 | 85.57 |
| 脂肪族二羧酸 | 己二酸 | g | | | 10132 | 8989 | 9727 | 8598 | | 10838 | 10132 | 9727 |
| | | mol | | | 69.33 | 61.51 | 66.56 | 58.83 | | 74.16 | 69.33 | 66.56 |
| | 癸二酸 | g | 11779 | 10817 | | | | | | | | |
| | | mol | 58.24 | 53.48 | | | | | | | | |
| | 十二烷二酸 | g | | | | | | | 12774 | | | |
| | | mol | | | | | | | 55.46 | | | |
| 芳香族二羧酸 | 異酞酸 | g | 2765 | 2962 | | | | | 2633 | 3080 | 3291 | 3159 |
| | | mol | 16.64 | 17.83 | | | | | 15.85 | 18.54 | 19.81 | 19.02 |
| | 對酞酸 | g | | | 3291 | 3406 | | | | | | |
| | | mol | | | 19.81 | 20.50 | | | | | | |
| | 2,6-萘二羧酸 | g | | | | | 4111 | 4240 | | | | |
| | | mol | | | | | 19.02 | 19.61 | | | | |
| アミノ酸 | DL-丙胺酸 | g | 1482 | 3177 | 1765 | 3653 | 1694 | 3494 | 1412 | | | |
| | | mol | 16.64 | 35.66 | 19.81 | 41.00 | 19.02 | 39.22 | 15.85 | | | |
| | DL-2-胺基丁酸 | g | | | | | | | | | | |
| | | mol | | | | | | | | | | |
| | DL-苯基丙胺酸 | g | | | | | | | | | | |
| | | mol | | | | | | | | | | |
| | 甘胺酸 | g | | | | | | | | | 1487 | |
| | | mol | | | | | | | | | 19.81 | |
| | 2-胺基異丁酸 | g | | | | | | | | | | 1961 |
| | | mol | | | | | | | | | | 19.02 |
| 添加劑 | 次磷酸鈉 | g | 8.05 | 8.13 | 8.25 | 8.16 | 8.25 | 8.14 | 8.20 | 8.07 | 8.16 | 8.02 |
| | | mmol | 76 | 77 | 78 | 77 | 78 | 77 | 77 | 76 | 77 | 76 |
| | 乙酸鈉 | g | 5.61 | 5.66 | 5.74 | 5.69 | 5.75 | 5.67 | 5.71 | 5.62 | 5.68 | 5.58 |
| | | mmol | 68 | 69 | 70 | 69 | 70 | 69 | 70 | 69 | 69 | 68 |
| 加入的單體組成比 | 二胺 | mol% | 45.0 | 40.0 | 45.0 | 40.0 | 45.0 | 40.0 | 45.0 | 50.0 | 45.0 | 45.0 |
| | 脂肪族二羧酸 | mol% | 35.0 | 30.0 | 35.0 | 30.0 | 35.0 | 30.0 | 35.0 | 40.0 | 35.0 | 35.0 |
| | 芳香族二羧酸 | mol% | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| | 胺基酸 | mol% | 10.0 | 20.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 | 0.0 | 10.0 | 10.0 |
| 脂肪族二羧酸/(脂肪族二羧酸+芳香族二羧酸)(莫耳比) | | | 77.8 | 75.0 | 77.8 | 75.0 | 77.8 | 75.0 | 77.8 | 80.0 | 77.8 | 77.8 |
| 芳香族二羧酸/(脂肪族二羧酸+芳香族二羧酸)(莫耳比) | | | 22.2 | 25.0 | 22.2 | 25.0 | 22.2 | 25.0 | 22.2 | 20.0 | 22.2 | 22.2 |
| 胺基酸含有率 | | mol% | 9.8 | 19.5 | 9.7 | 19.7 | 10.0 | 19.5 | 9.8 | 0.0 | 10.0 | 9.8 |
| 相對黏度 | | | 2.1 | 2.0 | 2.1 | 2.0 | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 2.2 | 2.0 | 2.0 |
| Tm | | ℃ | 172 | 164 | 222 | 208 | 222 | 210 | 167 | 210 | 200 | 201 |
| 氧吸收量(40℃, 100%RH, 28天) | | cc/g | 18 | 31 | 18 | 31 | 20 | 34 | 20 | 0 | 0 | 0 |

*N.D. = 未檢測到

將不具有三級氫的α-胺基酸共聚合而成之聚醯胺化合物，係氧吸收性能不充分（比較例202及203）。

相對於此，將具有三級氫的α-胺基酸共聚合而成之聚醯胺化合物，係不用金屬而可展現充分的氧吸收性能，藉由所共聚合的α-胺基酸之莫耳比，可調製氧吸收能力。

實施例301～316及比較例301～303

（聚醯胺經由常壓滴下法的熔融聚合）

於各實施例301～316及比較例301～303中，如以下地製作聚醯胺化合物。於具備攪拌機、部分冷凝器、全冷凝器、溫度計、滴液漏斗及氮導入管、線料模頭的內容積50公升之反應容器中，加入表3記載的二羧酸、胺基羧酸、胺基酸、次磷酸鈉、醋酸鈉，充分氮氣置換後，更在少量的氮氣流下邊攪拌系內邊加熱到170℃爲止。於攪拌下在其中滴下cis體/trans體比率爲74/26（mol%）的1,3-雙（胺基甲基）環己烷（簡稱1,3-BAC），邊將所生成的縮合水去除到系外邊連續將系內升溫。1,3-BAC的滴下結束後，在內溫爲245℃繼續反應40分鐘。然後，用氮氣加壓系內，自線料模頭取出聚合物，將其丸粒化而得到約23kg的聚醯胺化合物。

（製作聚醯胺化合物的無延伸薄膜）

將實施例301～316及比較例301～303各自所得之聚醯胺化合物的丸粒在120℃真空乾燥6小時後，藉由25mmϕ的單軸壓出機，以壓出溫度245℃、螺桿旋轉數60 rpm、牽拉速度1.2 m/min進行製膜，而製作寬度200mm、厚度95～105μm的無延伸薄膜。



S

表3

| | | | 實施例301 | 實施例302 | 實施例303 | 實施例304 | 實施例305 | 實施例306 | 實施例307 | 實施例308 | 實施例309 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 二胺 | 1,3-BAC | (g)<br>(mol) | 12000<br>85.57 | 11000<br>78.44 | 10000<br>71.31 | 9000<br>64.18 | 8000<br>57.05 | 10000<br>71.31 | 8500<br>60.61 | 10000<br>71.31 | 10500<br>74.88 |
| 脂肪族二羧酸 | 己二酸 | (g)<br>(mol) | 12506<br>85.57 | 11464<br>78.44 | 10422<br>71.31 | 9379<br>64.18 | 8337<br>57.05 | 10422<br>71.31 | 8858<br>60.61 | 10422<br>71.31 | 10943<br>74.88 |
| | 癸二酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | |
| | 十二烷二酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | |
| ω-胺基羧酸 | 6-胺基己酸 | (g)<br>(mol) | 1247<br>9.51 | 2572<br>19.61 | 2673<br>20.37 | 2862<br>21.39 | 2993<br>22.82 | 5345<br>40.75 | 7951<br>60.61 | 2673<br>20.37 | 2455<br>18.72 |
| | 8-胺基辛酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | |
| | 12-胺基十二酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | |
| 胺基酸 | DL-丙胺酸 | (g)<br>(mol) | 847<br>9.51 | 1747<br>19.61 | 3630<br>40.75 | 5718<br>64.18 | 8132<br>91.28 | 1815<br>20.37 | 1800<br>20.20 | | |
| | DL-2-胺基丁酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | 4202<br>40.75 | |
| | DL-苯基丙胺酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | 3092<br>18.72 |
| | 甘胺酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | |
| | 2-胺基異丁酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | |
| 添加劑 | 次磷酸鈉 | (g)<br>(mmol) | 7.93<br>75 | 7.96<br>75 | 7.89<br>74 | 7.89<br>74 | 7.99<br>75 | 8.18<br>77 | 8.03<br>76 | 8.09<br>76 | 8.08<br>76 |
| | 乙酸鈉 | (g)<br>(mmol) | 5.52<br>67 | 5.54<br>68 | 5.50<br>67 | 5.49<br>67 | 5.57<br>68 | 5.70<br>70 | 5.59<br>68 | 5.63<br>69 | 5.63<br>69 |
| 加入的單體組成比 | 二胺 | (mol%) | 45.0 | 40.0 | 35.0 | 30.0 | 25.0 | 35.0 | 30.0 | 35.0 | 40.0 |
| | 二羧酸 | (mol%) | 45.0 | 40.0 | 35.0 | 30.0 | 25.0 | 35.0 | 30.0 | 35.0 | 40.0 |
| | ω-胺基羧酸 | (mol%) | 5.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 10.0 | 10.0 |
| | 胺基酸 | (mol%) | 5.0 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 40.0 | 10.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 |
| 胺基酸含有率(mol%) | | mol% | 4.9 | 9.8 | 19.5 | 29.1 | 38.9 | 9.7 | 9.7 | 19.7 | 9.9 |
| 相對黏度 | | | 2.0 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.8 | 2.0 | 1.9 | 1.9 | 2.0 |
| Tm | | ℃ | 218 | 207 | 199 | N.D. | 178 | 184 | N.D. | 198 | 209 |
| 氧吸收量(40℃, 100%RH, 28天) | | cc/g | 12 | 22 | 35 | 48 | 55 | 24 | 26 | 32 | 19 |

*N.D. = 未檢測到

表3之續

| | | | 實施例310 | 實施例311 | 實施例312 | 實施例313 | 實施例314 | 實施例315 | 實施例316 | 比較例301 | 比較例302 | 比較例303 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 二胺 | 1,3-BAC | (g)<br>(mol) | 9500<br>67.75 | 8500<br>60.61 | 11000<br>78.44 | 10000<br>71.31 | 10500<br>74.88 | 9500<br>67.75 | 9000<br>64.18 | 12000<br>85.57 | 11000<br>78.44 | 11000<br>78.44 |
| 脂肪族二羧酸 | 己二酸 | (g)<br>(mol) | | | 11464<br>78.44 | 10422<br>71.31 | 10943<br>74.88 | 9900<br>67.75 | | 12506<br>85.57 | 11464<br>78.44 | 11464<br>78.44 |
| | 癸二酸 | (g)<br>(mol) | 13702<br>67.75 | 12259<br>60.61 | | | | | | | | |
| | 十二烷二酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | 14781<br>64.18 | | | |
| ω-胺基羧酸 | 6-胺基己酸 | (g)<br>(mol) | 2222<br>16.94 | 2272<br>17.32 | | | | | 2105<br>16.05 | 2494<br>19.02 | 2572<br>19.61 | 2572<br>19.61 |
| | 8-胺基辛酸 | (g)<br>(mol) | | | 3123<br>19.61 | 3244<br>20.37 | | | | | | |
| | 12-胺基十二酸 | (g)<br>(mol) | | | | | 4031<br>18.72 | 4168<br>19.36 | | | | |
| 胺基酸 | DL-丙胺酸 | (g)<br>(mol) | 1509<br>16.94 | 3086<br>34.64 | 1747<br>19.61 | 3630<br>40.75 | 1668<br>18.72 | 3449<br>38.71 | 1430<br>16.05 | | | |
| | DL-2-胺基丁酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | | |
| | DL-苯基丙胺酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | | |
| | 甘胺酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | 1472<br>19.61 | |
| | 2-胺基異丁酸 | (g)<br>(mol) | | | | | | | | | | 2022<br>19.61 |
| 添加劑 | 次磷酸鈉 | (g)<br>(mmol) | 8.17<br>77 | 7.87<br>74 | 8.15<br>77 | 8.09<br>76 | 8.13<br>77 | 8.05<br>76 | 8.36<br>79 | 8.07<br>76 | 7.86<br>74 | 8.05<br>76 |
| | 乙酸鈉 | (g)<br>(mmol) | 5.69<br>69 | 5.48<br>67 | 5.67<br>69 | 5.63<br>69 | 5.67<br>69 | 5.61<br>68 | 5.82<br>71 | 5.62<br>69 | 5.48<br>67 | 5.61<br>68 |
| 加入的單體組成比 | 二胺 | (mol%) | 40.0 | 35.0 | 40.0 | 35.0 | 40.0 | 35.0 | 40.0 | 45.0 | 40.0 | 40.0 |
| | 二羧酸 | (mol%) | 40.0 | 35.0 | 40.0 | 35.0 | 40.0 | 35.0 | 40.0 | 45.0 | 40.0 | 40.0 |
| | ω-胺基羧酸 | (mol%) | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| | 胺基酸 | (mol%) | 10.0 | 20.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 | 0 | 10.0 | 10.0 |
| 胺基酸含有率 | | mol% | 9.7 | 19.4 | 9.8 | 19.6 | 9.8 | 19.8 | 9.5 | 0 | 9.6 | 9.7 |
| 相對黏度 | | | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.8 | 1.9 | 1.8 | 1.9 | 2.0 | 1.9 | 1.9 |
| Tm | | ℃ | 161 | N.D. | 200 | 191 | 179 | N.D. | 148 | 222 | 205 | 206 |
| 氧吸收量(40℃, 100%RH, 28天) | | cc/g | 23 | 37 | 23 | 36 | 25 | 39 | 24 | 0 | 0 | 0 |

*N.D. = 未檢測到

將不具有三級氫的α-胺基酸共聚合而成之聚醯胺化合物，係氧吸收性能不充分（比較例302及303）。

相對於此，將具有三級氫的α-胺基酸共聚合而成之聚醯胺化合物，係不用金屬而可展現充分的氧吸收性能，藉由所共聚合的α-胺基酸之莫耳比，可調製氧吸收能力。

實施例401～403及比較例401～403

（聚醯胺寡聚物經由常壓滴下法的熔融聚合）

於具備攪拌機、部分冷凝器、全冷凝器、溫度計、滴液漏斗及氮導入管、線料模頭的內容積50公升之反應容器中，加入表4記載的種類及配合量之脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸、α-胺基酸、ω-胺基羧酸、次磷酸鈉、醋酸鈉，充分氮氣置換後，更在少量的氮氣流下邊攪拌系內邊加熱到170℃為止。於攪拌下在其中滴下表4記載的配合量之脂環族二胺的cis體/trans體比率為74/26（mol%）之1,3-雙（胺基甲基）環己烷（簡稱1,3-BAC），邊將所生成的縮合水去除到系外邊連續將系內升溫。二胺的滴下結束後，在內溫為240℃，邊注意攪拌扭矩的上升度邊繼續反應40～60分鐘。然後，用氮氣加壓系內，自線料模頭取出聚醯胺寡聚物。將以線料狀態所取者丸粒化，而得到丸粒狀的聚醯胺寡聚物。又，由於分子量低而以線料狀態無法取出者，係另外用粉碎機粉碎，而得到聚醯胺寡聚物粉碎物。

表4

| | | | 實施例401 | 實施例402 | 實施例403 | 比較例401 | 比較例402 | 比較例403 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 脂肪族二胺 | 1,3-BAC | g | 12000 | 12000 | 11515 | 12000 | 12000 | 11515 |
| | | mol | 85.6 | 85.6 | 82.1 | 85.6 | 86.0 | 82.1 |
| 脂肪族二羧酸 | 己二酸 | g | 12506 | 10943 | 12000 | 12506 | 11255 | 12000 |
| | | mol | 85.6 | 74.9 | 82.1 | 85.6 | 77.02 | 82.1 |
| 芳香族二羧酸 | 異酞酸 | g | | 1777 | | | 1422 | |
| | | mol | | 10.7 | | | 8.6 | |
| 胺基酸 | DL-丙胺酸 | g | 1906 | 1906 | 1829 | | | |
| | | mol | 21.4 | 21.4 | 20.5 | | | |
| ω-胺基羧酸 | 6-胺基己酸 | g | | | 1197 | | | 1197 |
| | | mol | | | 9.1 | | | 9.1 |
| 添加劑 | 次磷酸鈉 | g | 11.9 | 11.9 | 11.8 | 9.9 | 10.1 | 11.1 |
| | | mmol | 112.2 | 112.2 | 111.6 | 93.8 | 95.6 | 104.6 |
| | 乙酸鈉 | g | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 5.4 | 5.5 | 6.0 |
| | | mmol | 78.5 | 78.5 | 78.1 | 65.6 | 66.9 | 73.2 |
| 設定莫耳比 | | - | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| 加入的單體組成比 | 脂肪族二胺 | mol% | 44.4 | 44.4 | 42.4 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| | 脂肪族二羧酸 | mol% | 44.4 | 38.9 | 42.4 | 50.0 | 45.0 | 45.0 |
| | 芳香族二羧酸 | mol% | | 5.6 | | | 5.0 | |
| | 胺基酸 | mol% | 11.2 | 11.1 | 10.5 | | | |
| | ω-胺基羧酸 | mol% | | | 4.7 | | | 5.0 |
| 胺基酸含有率 | | mol% | 11.0 | 9.6 | 10.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 相對黏度 | | | 1.51 | 1.57 | 1.48 | 1.50 | 1.49 | 1.50 |
| 數量平均分子量 | | | 7930 | 8780 | 7450 | 7700 | 7650 | 7720 |
| 熔點 | | ℃ | 210 | 202 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| 氧吸收量(40℃, 100%RH, 28天) | | cc/g | 15 | 17 | 8 | 0 | 0 | 0 |

*N.D. = 未檢測到

如由表4的結果可明知，於不共聚合具有三級氫的α-胺基酸之聚醯胺寡聚物（比較例401～403）中，不顯示氧吸收性能。另一方面，將具有三級氫的α-胺基酸共聚合而成之聚醯胺寡聚物，係不使用金屬而展現充分的氧吸收性能（實施例401～403）。因此，本發明的聚醯胺可使用作爲氧吸收劑。

[產業上的利用可能性]

本發明的聚醯胺化合物及聚醯胺組成物係氧吸收性能



S

優異。藉由使用本發明的聚醯胺化合物或聚醯胺組成物於包裝材料或包裝容器，可提供即使不含有金屬也展現充分的氧吸收性能，而且不發生令人不悅的臭氣，可具有極良好的透明性，以良好的狀態保存內容物之包裝材料或包裝容器。

【圖式簡單說明】

圖1係聚（環己烷-1,3-二亞甲基）己二醯二胺之$^{1}$H-NMR圖。

圖2係實施例101所製造的聚醯胺化合物101之$^{1}$H-NMR圖。

# 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：100111656

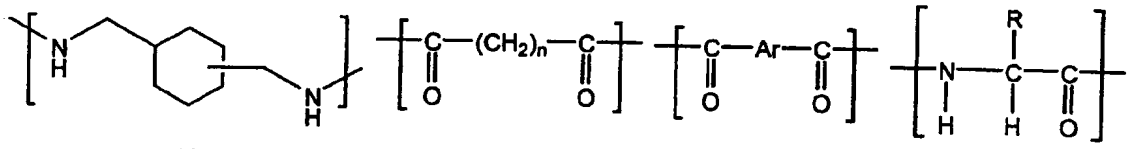
※申請日：100 年 04 月 01 日　　※IPC 分類：C08G 69/36 (2006.01)

## 一、發明名稱：（中文／英文）

聚醯胺化合物

## 二、中文發明摘要：

一種聚醯胺化合物，其含有：包含下述一般式（I）所表示之脂環族二胺單位50莫耳%以上之二胺單位25～50莫耳%、與包含下述一般式（II-1）所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位及/或下述一般式（II-2）所表示之芳香族二羧酸單位合計爲50莫耳%以上之二羧酸單位25～50莫耳%，與下述一般式（III）所表示之構成單位0.1～50莫耳%；



(I)　(II-1)　(II-2)　(III)

[式中，n表示2～18的整數；Ar表示亞芳基；R表示經取代或無取代之烷基或經取代或無取代之芳基]。

三、英文發明摘要：

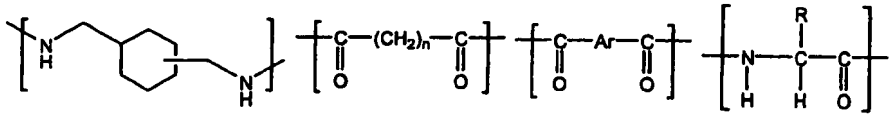


S

## 七、申請專利範圍：

1.一種聚醯胺化合物，其係含有：包含下述一般式（I）所表示之脂環族二胺單位50莫耳%以上之二胺單位25~50莫耳%、與包含下述一般式（II-1）所表示之直鏈脂肪族二羧酸單位及／或下述一般式（II-2）所表示之芳香族二羧酸單位合計爲50莫耳%以上之二羧酸單位25~50莫耳%，與下述一般式（III）所表示之構成單位0.1~50莫耳%；

[化1]



(I) (II-1) (II-2) (III)

前述一般式（II-1）中，n表示2~18之整數；前述一般式（II-2）中，Ar表示亞芳基；前述一般式（III）中，R表示經取代或無取代之烷基或經取代或無取代之芳基。

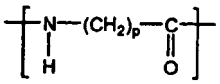
2.如請求項1之聚醯胺化合物，其中前述一般式（III）中之R爲經取代或無取代之碳數1~6之烷基或經取代或無取代之碳數6~10之芳基。

3.如請求項1或2之聚醯胺化合物，其中前述直鏈脂肪族二羧酸單位含有合計爲50莫耳%以上之選自由己二酸單位、癸二酸單位、及1,12-十二烷二羧酸單位所成群之至少一種單位。

4.如請求項1~3中任一項之聚醯胺化合物，其中前述芳香族二羧酸單位含有合計爲50莫耳%以上之選自由異酞酸單位、對酞酸單位、及2,6-萘二羧酸單位所成群之至少一種單位。

5.如請求項1~4中任一項之聚醯胺化合物，其中於聚醯胺化合物之全部構成單位中更含有下述一般式（A）所表示之ω-胺基羧酸單位0.1~49.9莫耳%，

[化2]



(A)

前述一般式（A）中，p表示2~18之整數。

6.如請求項5之聚醯胺化合物，其中前述ω-胺基羧酸單位含有合計爲50莫耳%以上之6-胺基己酸單位及／或12-胺基十二酸單位。

7.如請求項1~6中任一項之聚醯胺化合物，其中相對黏度爲1.8以上4.2以下。

8.如請求項1~6中任一項之聚醯胺化合物，其中相對黏度爲1.01以上而未滿1.8。

9.一種聚醯胺組成物，其係含有如請求項1~8中任一項之聚醯胺化合物。

圖1

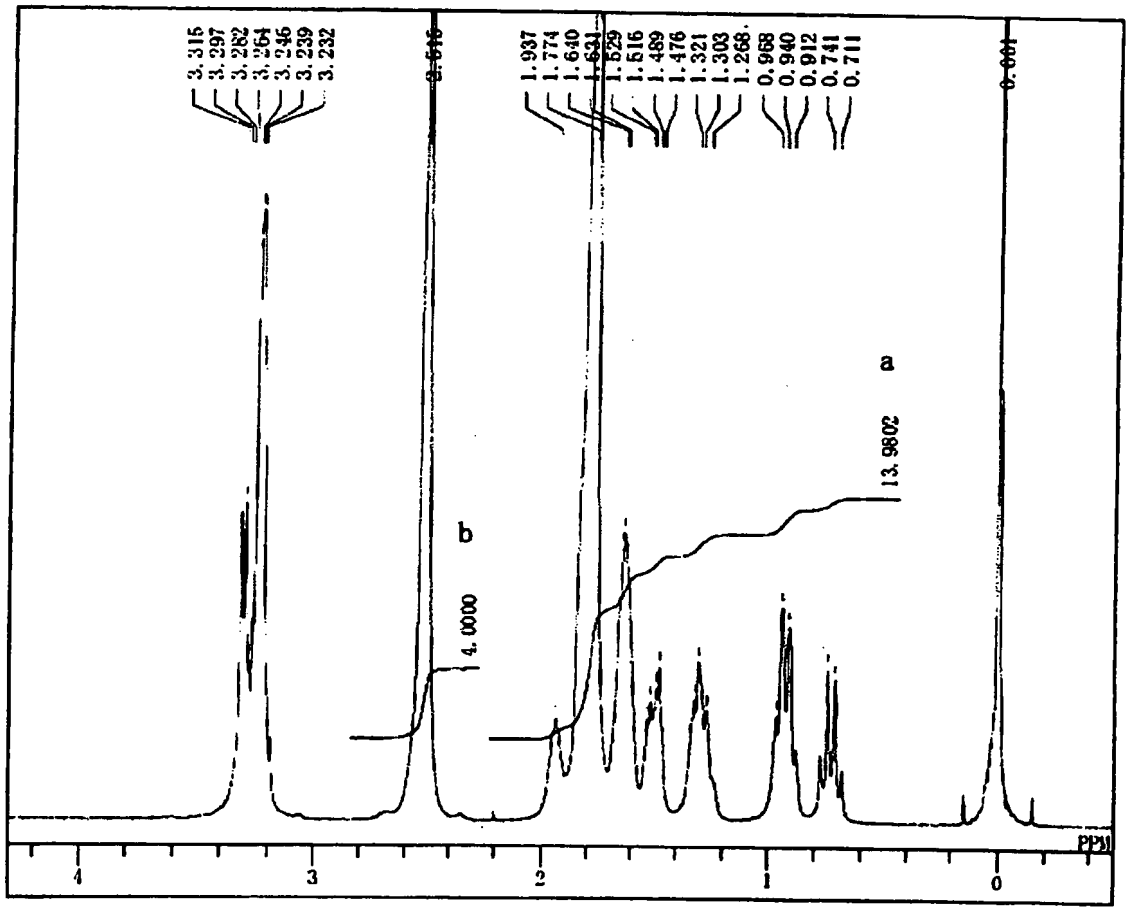
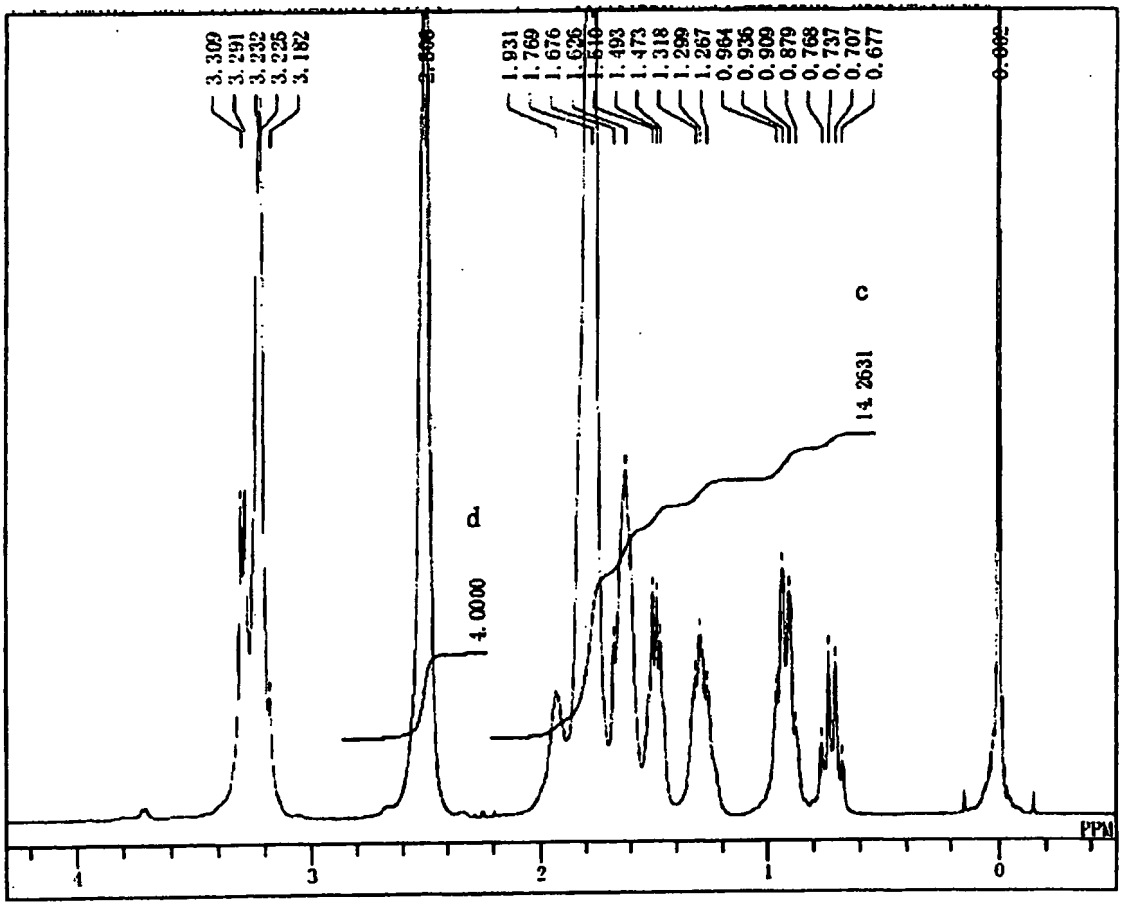

3.315
3.297
3.282
3.264
3.246
3.239
3.232
2.616
1.937
1.774
1.640
1.631
1.529
1.516
1.489
1.476
1.321
1.303
1.268
0.968
0.940
0.912
0.741
0.711
0.001
b
4.0000
a
13.9802
4
3
2
1
0
PPM

圖2


3.309
3.291
3.232
3.225
3.182
2.866
1.931
1.769
1.676
1.626
1.610
1.493
1.473
1.318
1.299
1.267
0.964
0.936
0.909
0.879
0.768
0.737
0.707
0.677
0.002
d
4.0000
c
14.2631
PPM
4
3
2
1
0

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



S