



(21)申請案號：110139612

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 26 日

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

(30)優先權：2020/10/27 日本 2020-179854

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：南谷篤 NANYA, ATSUSHI (JP)；武田英明 TAKEDA, HIDEAKI (JP)

(74)代理人：王彥評；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

聚醯胺

(57)摘要

一種聚醯胺，其係包含二胺單元及二羧酸單元之聚醯胺，
前述二胺單元中，包含 0.1 莫耳%以上且少於 36 莫耳%的二胺單元(X)，
前述二胺單元(X)係源自下述脂肪族二胺的二胺單元，該脂肪族二胺係碳數為 6 ~ 10，且在將任一
的胺基鍵結的碳原子當作 1 位時，在 2 位的碳原子鍵結有碳數為 2 或 3 的烷基。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯胺

【中文】

一種聚醯胺，其係包含二胺單元及二羧酸單元之聚醯胺，

前述二胺單元中，包含 0.1 莫耳%以上且少於 36 莫耳%的二胺單元(X)，

前述二胺單元(X)係源自下述脂肪族二胺的二胺單元，該脂肪族二胺係碳數為 6~10，且在將任一的胺基鍵結的碳原子當作 1 位時，在 2 位的碳原子鍵結有碳數為 2 或 3 的烷基。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯胺

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種聚醯胺，其包含具有分支鏈的特定二胺單元與二羧酸單元。

【先前技術】

【0002】以耐綸 6、耐綸 66 等為代表的結晶性聚醯胺，由於耐熱性、機械特性及成形性等優異，而被廣泛使用於工業用零件。例如，於汽車用途中，從輕量化或設計自由度之觀點來看，正進行金屬零件之樹脂化，大量使用上述特性優異的結晶性聚醯胺。然而，從提升燃油效率或對應環境法規之點來看，對塑膠材料所要求的性能變得嚴格，於耐熱性等之觀點要求性能更優異的材料。

又，從降低零件的製造成本之觀點來看，要求材料從熔融狀態冷卻到固化為止的時間，即所謂的結晶化速度快之材料。由於結晶化速度快，可縮短一個零件成形所花費的時間，可提升生產效率。

【0003】例如，專利文獻 1 中揭示藉由聚醯胺的主鏈包含至少 50 莫耳%的分支結構之二胺單元，而可得到同時滿足流動性、韌性及剛性等之聚醯胺。又，專利文獻 2 中揭示一種製造聚醯胺組成物之方法，該組成物包含具有甲基或乙基分支的二胺單元。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1：日本特開 2011-80055 號公報

專利文獻 2：日本特表 2017-517594 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】專利文獻 1 及 2 中，作為形成聚醯胺的源自二胺之構成單元的從主鏈所分支的取代基，記載甲基、乙基、正丙基等。然而，具體例示者僅有具有甲基作為分支鏈的二胺。於任一文獻中皆沒有包含具有比甲基更多碳數的取代基作為分支鏈的分支二胺的具體揭示，具有碳數為 2 以上的分支鏈所致之效果尚未闡明。

【0006】如上述，要求結晶化速度快的材料，但另一方面，亦需要結晶性聚醯胺本來所具有的耐熱性等物性，而要求兼具此等物性。

【0007】因此，本發明提供一種結晶化速度與耐熱性優異之聚醯胺。

[用以解決課題之手段]

【0008】為了解決上述課題而專心致力地檢討，結果本發明者們想出下述本發明，發現能解決該課題。

即，本發明係如下述。

【0009】一種聚醯胺，其係包含二胺單元及二羧酸單元之聚醯胺，

前述二胺單元中，包含 0.1 莫耳%以上且少於 36 莫耳%的二胺單元(X)，

前述二胺單元(X)係源自下述脂肪族二胺的二胺單元，該脂肪族二胺係碳數為 6~10，且在將任一的胺基鍵結的碳原子當作 1 位時，在 2 位的碳原子鍵結有碳數為 2 或 3 的烷基。

[發明之效果]

【0010】根據本發明，可提供一種結晶化速度與耐熱性優異之聚醯胺。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0011】以下，基於本發明之實施態樣(以下，有時稱為「本實施態樣」)的一例進行說明。惟，以下所示的實施態樣係用於具體化本發明的技術思想之例示，本發明不受以下的記載所限定。

又，於本說明書中，顯示實施態樣之較佳形態，但組合 2 個以上的各個較佳形態者亦為較佳形態。關於以數值範圍表示的事項，有數個數值範圍時，可選擇性地組合彼等之下限值與上限值而作為較佳形態。

於本說明書中，有「XX~YY」之數值範圍的記載時，意指「XX 以上 YY 以下」。

又，於本說明書中，「~單元」(此處「~」表示單體)意指「源自~的構成單元」，例如「二羧酸單元」意指「源自二羧酸的構成單元」，「二胺單元」意指「源自二胺的構成單元」。

【 0012 】

[聚醯胺]

本實施態樣之聚醯胺包含二胺單元及二羧酸單元。

本實施態樣中，特徵在於：二胺單元包含特定量的源自下述脂肪族二胺的二胺單元(X)，該脂肪族二胺係碳數為 6~10，且在將任一的胺基鍵結的碳原子當作 1 位時，在 2 位的碳原子鍵結有碳數為 2 或 3 的烷基。

一般而言，於高分子骨架中若包含如分支鏈之排外體積大的成分，則分子鏈變得難以規則地排列，因此該高分子有結晶化速度變慢之傾向。然而，於本實施態樣中，藉由包含特定量的具有如乙基或丙基之碳數為 2 或 3 的烷基作為分支鏈之二胺成分，意外地結晶化速度變快。

又，一般而言，聚醯胺若具有如分支鏈之大體積的取代基，則變得難以取得結晶結構，有熔點降低之傾向。然而，本實施態樣之聚醯胺即使具有如乙基或丙基之碳數為 2 或 3 的比較大體積的取代基作為分支鏈，熔點的降低亦少，可展現優異的耐熱性。

再者，玻璃轉移溫度係非晶部分的分子運動性愈低則愈高的性質。因此，玻璃轉移溫度若包含如分支鏈之分子運動性高的成分，則一般而言有變低的傾向。然而，本實施態樣之聚醯胺係意外地玻璃轉移溫度之降低少，可展現優異的耐熱性。

於本實施態樣中，作為得到上述效果的理由之一，可認為聚醯胺所包含的二胺單元所具有的分支鏈之碳

數、分支鏈之位置及分支鏈之量，係對於在保持優異的耐熱性的狀態下提升結晶化速度造成影響。但是，詳細的理由不明。

【0013】

(二胺單元)

〈二胺單元(X)〉

二胺單元包含源自下述脂肪族二胺的二胺單元(X)，該脂肪族二胺係碳數為6~10，且在將任一的胺基鍵結的碳原子當作1位時，在2位的碳原子鍵結有碳數為2或3的烷基。

二胺單元(X)係源自具有下述結構的脂肪族二胺：在假設以2個胺基各自鍵結的碳原子當作兩端的碳原子之直鏈狀脂肪族鏈時，鄰接於任一的胺基鍵結的1位的碳原子之2位的碳原子上的氫原子之1個被碳數2或3的烷基所取代之結構。

【0014】形成二胺單元(X)之分支狀脂肪族二胺單元的碳數較佳為8~10，更佳為9。若碳數為上述範圍內，則二羧酸與二胺之聚合反應係良好地進行，聚醯胺之物性更容易提升。

【0015】於構成二胺單元(X)的分支狀脂肪族二胺單元中，碳數2或3的烷基較佳為選自包含乙基、丙基及異丙基之群組的至少1種，更佳為選自包含乙基及丙基之群組的至少1種。若上述烷基的碳數為1、或4以上，則結晶化速度不會提升，且產生耐熱性降低之虞。

形成二胺單元(X)的分支狀脂肪族二胺，在不損害

本發明的效果之範圍內，在上述 2 位以外的碳上可具有甲基等之分支鏈(稱為「其它分支鏈」)。其它分支鏈數較佳為 1 個以下，二胺單元(X)更佳為不含其它分支鏈。

【0016】作為二胺單元(X)，例如可舉出源自 2-乙基-1,4-丁二胺、2-乙基-1,5-戊二胺、2-乙基-1,6-己二胺、2-乙基-1,7-庚二胺、2-乙基-1,8-辛二胺、2-丙基-1,5-戊二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-丙基-1,7-庚二胺及 2,4-二乙基-1,6-己二胺的構成單元。此等構成單元可僅包含 1 種，也可包含 2 種以上。

其中，從能期待更優異的結晶化速度提升的觀點來看，二胺單元(X)較佳為包含源自選自包含 2-乙基-1,7-庚二胺及 2-丙基-1,6-己二胺之群組的至少 1 種之二胺單元。

【0017】二胺單元中，包含 0.1 莫耳%以上且少於 36 莫耳%的二胺單元(X)。若少於 0.1 莫耳%，則難以提升結晶化速度。36 莫耳%以上則產生耐熱性過度降低之虞。

從成為耐熱性與結晶化速度之平衡更優異的聚醯胺之觀點來看，二胺單元中，二胺單元(X)較佳為 0.5 莫耳%以上，更佳為 1 莫耳%以上，進一步較佳為 3 莫耳%以上，進一步更佳為 5 莫耳%以上。又，從上述觀點來看，二胺單元中，二胺單元(X)較佳為 35 莫耳%以下，更佳為 30 莫耳%以下，進一步較佳為 25 莫耳%以下，進一步更佳 20 莫耳%以下，進一步更佳為 18 莫耳%以下，進一步更佳為 15 莫耳%以下，進一步更佳為 10 莫

耳%以下。

【0018】又，作為較佳的本實施態樣之一，二胺單元(X)包含源自選自包含 2-乙基-1,7-庚二胺及 2-丙基-1,6-己二胺之群組的至少 1 種之二胺的構成單元時，各構成單元之含量的一例係如以下。

二胺單元中的源自 2-乙基-1,7-庚二胺的構成單元之含量較佳為 0.5 莫耳%以上，更佳為 2 莫耳%以上。又，上述含量較佳為 20 莫耳%以下，較佳為 16 莫耳%以下，更佳為 10 莫耳%以下，更佳為 5 莫耳%以下。

二胺單元中的源自 2-丙基-1,6-己二胺的構成單元之含量較佳為 0.1 莫耳%以上，更佳為 0.5 莫耳%以上。又，上述含量較佳為 5 莫耳%以下，更佳為 2 莫耳%以下。

【0019】

〈其它二胺單元〉

本實施態樣之聚醯胺包含二胺單元(X)以外的二胺單元(以下亦稱為「其它二胺單元」)作為二胺單元。

其它二胺單元，從二羧酸與二胺之聚合反應良好地進行之觀點來看，較佳係源自碳數 6~10、更佳為碳數 8~10、進一步較佳為碳數 9 的二胺之構成單元。

作為其它二胺單元，可舉出源自選自包含直鏈狀脂肪族二胺、構成二胺單元(X)的脂肪族二胺以外之分支狀脂肪族二胺、脂環式二胺及芳香族二胺之群組的至少 1 種之二胺的構成單元。

【0020】作為直鏈狀脂肪族二胺，例如可舉出乙二

胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,13-十三烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,15-十五烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,17-十七烷二胺、1,18-十八烷二胺。

【0021】作為分支狀脂肪族二胺，例如可舉出 1,2-丙二胺、1-丁基-1,2-乙二胺、1,1-二甲基-1,4-丁二胺、1-乙基-1,4-丁二胺、1,2-二甲基-1,4-丁二胺、1,3-二甲基-1,4-丁二胺、1,4-二甲基-1,4-丁二胺、2-甲基-1,3-丙二胺、2-甲基-1,4-丁二胺、2,3-二甲基-1,4-丁二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、3-甲基-1,5-戊二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、2,5-二甲基-1,6-己二胺、2,4-二甲基-1,6-己二胺、3,3-二甲基-1,6-己二胺、2,2-二甲基-1,6-己二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、3-甲基-1,8-辛二胺、1,3-二甲基-1,8-辛二胺、1,4-二甲基-1,8-辛二胺、2,4-二甲基-1,8-辛二胺、3,4-二甲基-1,8-辛二胺、4,5-二甲基-1,8-辛二胺、2,2-二甲基-1,8-辛二胺、3,3-二甲基-1,8-辛二胺、4,4-二甲基-1,8-辛二胺、2-甲基-1,9-壬二胺、5-甲基-1,9-壬二胺。

【0022】作為脂環式二胺，例如可舉出環己二胺、甲基環己二胺、降莖烷二甲胺、三環癸烷二甲基二胺、雙(4-胺基-3-乙基環己基)甲烷、雙(4-胺基-3-乙基-5-甲基環己基)甲烷。

【0023】作為芳香族二胺，例如可舉出對苯二胺、

間苯二胺、對苯二甲胺 (p-xylylenediamine)、間苯二甲胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-亞甲基二-2,6-二乙基苯胺。

源自上述二胺的構成單元可為僅 1 種，也可為 2 種以上。

【0024】 於上述其它二胺單元之中，更佳為源自選自包含直鏈狀脂肪族二胺及分支鏈為甲基的分支狀脂肪族二胺之群組的至少 1 種之二胺的構成單元。其它二胺單元之全部量中，源自選自包含直鏈狀脂肪族二胺及分支鏈為甲基的分支狀脂肪族二胺之群組的至少 1 種之二胺的構成單元之含量較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上，進一步較佳為 95 莫耳%以上，例如可為 100 莫耳%。從容易更顯著地發揮本發明的效果之觀點來看，上述其它二胺單元進一步較佳為源自選自包含 1,6-己二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、2-甲基-1,5-戊二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之群組的至少 1 種之二胺的構成單元。

【0025】

(二羧酸單元)

作為二羧酸單元，可包含任意的二羧酸單元。

二羧酸單元例如可包含源自選自包含脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸及脂環式二羧酸之群組的至少 1 種之二羧酸的構成單元。

【0026】 作為脂肪族二羧酸，例如可舉出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬

二酸、癸二酸、十一烷二甲酸、十二烷二甲酸、二甲基丙二酸、2,2-二乙基琥珀酸、2,2-二甲基戊二酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸。

【0027】作為芳香族二羧酸，例如可舉出對苯二甲酸、間苯二甲酸、聯苯二甲酸、4,4'-聯苯二甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二甲酸、二苯基砜-4,4'-二甲酸、1,2-萘二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、1,6-萘二甲酸、1,7-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、2,3-呋喃二甲酸、2,4-呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲酸、3,4-呋喃二甲酸。

【0028】作為脂環式二羧酸，例如可舉出1,3-環戊烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、環庚烷二甲酸、環辛烷二甲酸、環癸烷二甲酸。

源自上述二羧酸的構成單元可僅包含1種，也可包含2種以上。

【0029】從容易更顯著地發揮本發明的效果之觀點來看，二羧酸單元較佳為包含源自選自包含芳香族二羧酸及脂環式二羧酸之群組的至少1種之二羧酸的構成單元，更佳為包含源自選自包含對苯二甲酸、環己烷二甲酸及萘二甲酸之群組的至少1種之二羧酸的構成單元。

【0030】聚醯胺中的二胺單元與二羧酸單元之莫耳比[二胺單元/二羧酸單元]較佳為45/55~55/45。若二胺單元與二羧酸單元之莫耳比為上述範圍，則聚合反應良好地進行，容易得到所欲之物性優異的聚醯胺。

此外，二胺單元與二羧酸單元之莫耳比可因應原料

的二胺與原料的二羧酸之摻合比(莫耳比)而調整。

【 0031 】 聚醯胺中的二胺單元及二羧酸單元之合計比例(相對於構成聚醯胺的全部構成單元之莫耳數，二羧酸單元及二胺單元之合計莫耳數所佔的比例)較佳為 70 莫耳%以上，更佳為 80 莫耳%以上，進一步較佳為 90 莫耳%以上，進一步更佳為 95 莫耳%以上，再者可為 100 莫耳%。藉由二胺單元及二羧酸單元之合計比例在上述範圍，可成為所欲之物性更優異的聚醯胺。

【 0032 】

(胺基羧酸單元)

聚醯胺係除了二胺單元及二羧酸單元之外，還可進一步包含胺基羧酸單元。

作為胺基羧酸單元，例如可舉出由己內醯胺、月桂內醯胺等之內醯胺；11-胺基十一酸、12-胺基十二酸等之胺基羧酸等所衍生的構成單元。聚醯胺中的胺基羧酸單元之含量，相對於構成聚醯胺的二胺單元與二羧酸單元之合計 100 莫耳%，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 20 莫耳%以下。

【 0033 】

(多元羧酸單元)

聚醯胺在不損害本發明的效果之範圍內，亦可以能熔融成形的範圍包含源自偏苯三酸(trimellitic acid)、均苯三酸(trimesic acid)、均苯四酸(pyromellitic acid)等 3 價以上的多元羧酸之構成單元。

【 0034 】

(封端劑單元)

聚醯胺可包含源自封端劑的構成單元(封端劑單元)。

封端劑單元相對於 100 莫耳%的二胺單元，較佳為 1.0 莫耳%以上，更佳為 2.0 莫耳%以上，且較佳為 10 莫耳%以下，更佳為 5.0 莫耳%以下。若封端劑單元之含量在上述範圍，則容易得到所欲之物性優異的聚醯胺。封端劑單元之含量可藉由在加入聚合原料時適宜調整封端劑之量，而成為上述所欲範圍內。此外，考慮在聚合時單體成分揮發，而期望以於所得之聚醯胺中導入所欲量的封端劑單元之方式來微調整封端劑的加入量。

作為求得聚醯胺中的封端劑單元之含量的方法，例如可舉出如日本特開平 7-228690 號公報中所示，測定溶液黏度，由其與數量平均分子量之關係式算出總末端基量，從中減去藉由滴定求出的胺基量與羧基量之方法；或者使用 $^1\text{H-NMR}$ ，以各自對應於二胺單元與封端劑單元的訊號之積分值為基礎而求出之方法等，較佳為後者。

【0035】作為封端劑，可使用具有與末端胺基或末端羧基的反應性之單官能性化合物。具體而言，可舉出單羧酸、酸酐、單異氰酸酯、單酸鹵化物、單酯類、單醇類、單胺等。從反應性及封閉的末端的安定性等之觀點來看，作為對於末端胺基的封端劑，較佳為單羧酸；作為對於末端羧基的封端劑，較佳為單胺。從操作的容易度等之觀點來看，作為封端劑更佳為單羧酸。

【0036】作為封端劑使用的單羧酸，只要具有與胺基的反應性，則沒有特別的限制，例如可舉出乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、三甲基乙酸、異丁酸等之脂肪族單羧酸；環戊烷甲酸、環己烷甲酸等之脂環式單羧酸；苯甲酸、甲苯甲酸、 α -萘甲酸、 β -萘甲酸、甲基萘甲酸、苯基乙酸等之芳香族單羧酸；此等之任意混合物等。於此等之中，從反應性、封閉的末端的安定性、價格等之點來看，較佳為選自包含乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸及苯甲酸之群組的至少 1 種。

【0037】作為封端劑使用的單胺，只要具有與羧基的反應性，則沒有特別的限制，例如可舉出甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺等之脂肪族單胺；環己胺、二環己胺等之脂環式單胺；苯胺、甲苯胺、二苯胺、萘胺等之芳香族單胺；此等之任意混合物等。於此等之中，從反應性、高沸點、封閉的末端的安定性及價格等之點來看，較佳為選自包含丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、環己胺及苯胺之群組的至少 1 種。

【0038】

(聚醯胺之物性)

聚醯胺係溶液黏度較佳為 0.5dl/g 以上，更佳為 0.7dl/g 以上。又，較佳為 2.0dl/g 以下，更佳為 1.5dl/g 以下。藉由溶液黏度在上述範圍，可成為所欲之物性更

優異的聚醯胺。

聚醯胺之溶液黏度可藉由測定以濃度 0.2g/dl、溫度 30°C 的濃硫酸作為溶劑的溶液之流下時間而求出，更具體而言可藉由實施例中記載之方法求出。

【0039】聚醯胺係熔點較佳為 250°C 以上，更佳為 280°C 以上。藉由熔點在上述範圍，可成為耐熱性優異的聚醯胺。對聚醯胺的熔點之上限沒有特別的限制，若亦考慮成形性等，則較佳為 330°C 以下。

聚醯胺之熔點可使用示差掃描熱量分析 (DSC) 裝置，作為以 10°C/分鐘的速度升溫時出現的吸熱峰之峰值溫度求出，更具體而言可藉由實施例中記載之方法求出。

【0040】聚醯胺係玻璃轉移溫度較佳為 110°C 以上，更佳為 120°C 以上。藉由玻璃轉移溫度在上述範圍，可成為耐熱性優異的聚醯胺。對聚醯胺的玻璃轉移溫度之上限沒有特別的限制，從操作性等之觀點來看，較佳為 180°C 以下，更佳為 160°C 以下，也可為 150°C 以下。

聚醯胺的玻璃轉移溫度可使用示差掃描熱量分析 (DSC) 裝置，作為以 20°C/分鐘的速度升溫時出現的反曲點之溫度求出，更具體而言可藉由實施例中記載之方法求出。

【0041】聚醯胺係結晶化速度較佳為 0.02°C⁻¹ 以上，更佳為 0.04°C⁻¹ 以上。藉由結晶化速度在上述範圍，可成為生產性優異的聚醯胺。

結晶化速度可藉由下式(式 1)求出。

結晶化速度($^{\circ}\text{C}^{-1}$)= $1/(\text{熔點}(^{\circ}\text{C})-\text{結晶化溫度}(^{\circ}\text{C}))$ (式 1)

【 0042 】

(聚醯胺之製造方法)

聚醯胺可使用已知作為製造聚醯胺之方法的任意方法來製造。例如，可藉由以二羧酸與二胺作為原料之熔融聚合法、固相聚合法、熔融擠壓聚合法等之方法來製造。於此等之中，從能更良好地抑制聚合中的熱劣化等之觀點來看，較佳為固相聚合法。

【 0043 】 聚醯胺例如可藉由下述而製造：在最初整批添加二胺、二羧酸及因應需要的觸媒或封端劑而製造耐綸鹽後，在 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之溫度下加熱聚合而作成預聚物，進一步進行固相聚合、或使用熔融擠壓機進行聚合。藉由固相聚合進行聚合的最終階段時，較佳為在減壓下或惰性氣體流動下進行，若聚合溫度為 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，則聚合速度大，生產性優異，可有效地抑制著色或凝膠化。就藉由熔融擠壓機進行聚合的最終階段時之聚合溫度而言，較佳為 370°C 以下，若在該條件下聚合，則幾乎不會分解，可得到劣化少的聚醯胺。

【 0044 】 作為製造本實施態樣之聚醯胺時可使用的觸媒，例如可舉出磷酸、亞磷酸、次磷酸、或者此等之鹽或酯等。作為上述鹽或酯，例如可舉出磷酸、亞磷酸或次磷酸與鉀、鈉、鎂、鈮、鈣、鋅、鈷、錳、錫、鎢、銻、鈦、銻等之金屬的鹽；磷酸、亞磷酸或次磷酸的銨鹽；磷酸、亞磷酸或次磷酸的乙酯、異丙酯、丁酯、己酯、異癸酯、十八酯、癸酯、硬脂酯、苯酯等。

【0045】上述觸媒之使用量，相對於原料的總質量100質量%，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.05質量%以上，且較佳為1.0質量%以下，更佳為0.5質量%以下。若觸媒之使用量為上述下限以上，則良好地進行聚合。若為上述上限以下，則變得不易產生源自觸媒的雜質，例如在使聚醯胺或含有其的聚醯胺組物成為薄膜時，可防止因上述雜質所造成的不良狀況。

【0046】

[聚醯胺組成物]

作為本實施態樣之一，可作成包含上述聚醯胺的聚醯胺組成物。

聚醯胺組成物係藉由在上述聚醯胺中添加聚醯胺以外的成分而製造。作為該成分，例如可舉出無機填充劑、熱安定劑、光安定劑、助滑劑、難燃劑、耐衝擊性改良劑及著色劑等之添加劑。此等可僅包含1種，也可包含2種以上。

上述添加劑之含量，只要不損害本發明之效果，則沒有特別的限定，相對於100質量份的聚醯胺，可成為0.02~200質量份。

作為上述添加劑之添加方法，例如可舉出在聚醯胺之聚合時添加之方法、於聚醯胺中乾摻合或熔融混練之方法等。

【0047】

(聚醯胺組成物之製造方法)

對聚醯胺組成物之製造方法沒有特別的制限，可較

佳採用能將聚醯胺及上述添加劑均勻地混合之方法。混合通常較佳採用使用單軸擠壓機、雙軸擠壓機、捏合機、班布里混合機等進行熔融混練之方法。熔融混練條件係沒有特別的限定，例如可舉出在比聚醯胺的熔點更高 10~50°C 左右的溫度範圍下熔融混練約 1~30 分鐘之方法。

【 0048 】

[成形體]

作為本實施態樣之一，可作成由上述聚醯胺或上述聚醯胺組成物所構成的成形體。

本實施態樣之成形品可使用作為電氣零件、電子零件、汽車零件、產業零件、纖維、薄膜、薄片、家庭用品、其它任意形狀及用途之各種成形品。

【 0049 】作為電氣零件及電子零件，例如可舉出 FPC 連接器、BtoB 連接器、卡片連接器、SMT 連接器(同軸連接器等)、記憶卡連接器等之連接器；SMT 繼電器；SMT 繞線管；記憶體插槽、CPU 插槽等之插槽；指令開關、SMT 開關等之開關；光纖零件、光感測器等之光學零件；LED 反射器等之 LED 用途零件；太陽能電池基板、LED 安裝基板、可撓性印刷電路板、樹脂成形電路基板等之電子基板等。

【 0050 】作為汽車零件，例如可舉出恆溫器外殼、散熱器水箱、散熱器軟管、出水口、水泵外殼、後接頭等之冷卻零件；中間冷卻器槽、中間冷卻器殼、渦輪導管、EGR 冷卻器箱、諧振器、節氣門本體、進氣歧管、

尾管等之吸排氣系統零件；燃料輸送管、汽油箱、快速接頭、過濾罐 (canister)、泵模組、燃料配管、濾油器 (oil strainer)、鎖定螺母、密封材等之燃料系統零件；安裝托架、扭力桿、汽缸蓋等之結構零件；軸承保持器、齒輪張力器、頭燈致動齒輪、拉門滾輪、離合器周邊零件等之驅動系統零件；氣動煞車管等之煞車系統零件；引擎室內之線束 (wire harness) 連接器、馬達零件、感測器、ABS 繞線管、組合開關、車載開關等之車載電裝零件；拉門阻尼器、車門後視鏡支桿、車門後視鏡托架、內後視鏡支桿、車頂杆 (roof rail)、引擎安裝托架、空氣濾清器的進氣管、車門檢查器、塑膠鏈、標誌、夾子、斷路器蓋、杯架、安全氣囊、擋泥板、擾流板、散熱器支架、散熱器格柵、百葉窗、進氣口、引擎蓋凸起、後門、燃料發送器模組等之內外裝零件等。

【0051】作為產業零件，例如可舉出瓦斯管、油田採掘用管、軟管、防蟻電纜 (通訊電纜、通路電纜等)、粉體塗裝品的塗料部 (水管內側塗層等)、海底油田管、耐壓軟管、油壓管、油漆用管、燃料泵、分離器、增壓用導管、蝶閥、輸送機滾柱軸承、鐵路枕木彈簧座、船外引擎蓋、發電機用引擎蓋、灌溉用閥、大型開閉器 (開關)、漁網等之單絲 (擠壓紗) 等。

【0052】作為纖維，例如可舉出安全氣囊基布、耐熱過濾器、補強纖維、刷子用刷毛、釣線、輪胎簾布、人工草皮、絨毯、座椅用纖維等。

【0053】作為薄膜或薄片，例如可舉出耐熱遮蔽用

膠帶、工業用膠帶等之耐熱黏著膠帶；卡式磁帶、數位數據儲存取向的數據保存用磁帶、錄影帶等之磁帶用材料；殺菌食品的袋、點心的個別包裝、肉品加工食品的包裝等之食品包裝材料；半導體封裝用的包裝等之電子零件包裝材料等。

【0054】其中，本實施態樣之聚醯胺由於結晶化速度特別優異，可適用於要求短時間製造大量零件的電氣零件及電子零件。具體而言，可適用於包含 SMT 步驟的電氣零件及電子零件，更具體而言，可適用於 SMT 對應的連接器、SMT 繼電器、SMT 繞線管、插槽、指令開關、SMT 開關等。

[實施例]

【0055】以下，藉由實施例及比較例具體地說明本發明，惟本發明不受此等所限定。

【0056】實施例及比較例中的各評價係依照以下所示的方法進行。

【0057】

・ 溶液黏度

關於實施例及比較例所得之聚醯胺，以濃硫酸作為溶劑，由下式求出濃度 0.2g/dl、溫度 30°C 下的溶液黏度 (dl/g)。

$$\eta = [\ln(t_1/t_0)]/c$$

上式中， η 表示溶液黏度 (dl/g)， t_0 表示溶劑 (濃硫酸) 的流下時間 (秒鐘)， t_1 表示試料溶液的流下時間 (秒鐘)， c 表示試料溶液中的試料之濃度 (g/dl) (即，

0.2 g/dl)。

【 0058 】

- 熔點、結晶化溫度、玻璃轉移溫度

實施例及比較例所得之聚醯胺的熔點、結晶化溫度、玻璃轉移溫度係使用 Hitachi High-Tech Science(股)製的示差掃描熱量分析裝置「DSC7020」進行測定。

熔點及結晶化溫度係依據 ISO11357-3(2011 年第 2 版)進行測定。具體而言，於氮氣環境下，以 10°C/分鐘之速度將試料(聚醯胺)從 30°C加熱到 340°C，在 340°C下保持 5 分鐘而使試料完全溶解後，以 10°C/分鐘之速度冷卻到 50°C為止，在 50°C下保持 5 分鐘後，再以 10°C/分鐘之速度升溫到 340°C為止。將在降溫時出現的放熱峰之峰值溫度當作結晶化溫度，將在再升溫時出現的吸熱峰之峰值溫度當作熔點(°C)。

玻璃轉移溫度(°C)係依據 ISO11357-2(2013 年第 2 版)進行測定。具體而言，於氮氣環境下，以 20°C/分鐘之速度將試料(聚醯胺)從 30°C加熱到 340°C，在 340°C下保持 5 分鐘而使試料完全溶解後，以 20°C/分鐘之速度冷卻到 50°C為止，在 50°C下保持 5 分鐘。將再以 20°C/分鐘之速度升溫到 200°C時出現的反曲點之溫度當作玻璃轉移溫度(°C)。

【 0059 】

- 結晶化速度

藉由下式(式 1)求出實施例及比較例所得之聚醯胺的結晶化速度。

結晶化速度($^{\circ}\text{C}^{-1}$)= $1/(\text{熔點}(^{\circ}\text{C})-\text{結晶化溫度}(^{\circ}\text{C}))$ (式 1)

此外，(式 1)中，「熔點($^{\circ}\text{C}$)」及「結晶化溫度($^{\circ}\text{C}$)」係利用上述方法之測定值。又，表 1 中，以與「 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ 」同義的「 $1/^{\circ}\text{C}$ 」表示結晶化速度的單位。

【 0060】

[實施例 1]

於內容積 100 毫升的高壓釜內，置入 16.4g 的對苯二甲酸、15.9g 的 2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之混合物 [4/1/95(莫耳比)]、0.37g 的苯甲酸、0.03g(相對於原料的總質量而言為 0.1 質量%)的二亞磷酸鈉一水合物及 12.7 毫升的蒸餾水，進行氮氣置換。在 150°C 下攪拌 30 分鐘後，將高壓釜內部的溫度升溫到 250°C 。就那樣一邊將溫度保持在 250°C 下一邊繼續加熱 1 小時，徐徐地抽出水蒸氣而使其反應。餾出既定量的水蒸氣後，進一步反應 1 小時，得到預聚物。將所得之預聚物粉碎到 1mm 以下的粒徑為止，在 120°C 、減壓下乾燥 12 小時。將其於 240°C 、90Pa 以下進行固相聚合，得到熔點為 282°C 的聚醯胺。

【 0061】

[實施例 2]

除了將二胺單元設為 2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之混合物 [5.6/0.4/94(莫耳比)]以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 283°C 的聚醯胺。

【 0062】

[實施例 3]

除了將二胺單元設為 2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之混合物[12/3/85(莫耳比)]以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 262°C 的聚醯胺。

【 0063 】

[實施例 4]

除了將二胺單元設為 2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之混合物[16/4/80(莫耳比)]以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 258°C 的聚醯胺。

【 0064 】

[實施例 5]

除了將二胺單元設為 2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及 1,9-壬二胺之混合物[4/1/20/75(莫耳比)]以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 288°C 的聚醯胺。

【 0065 】

[實施例 6]

除了將二胺單元設為 2-乙基-1,7-庚二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及 1,9-壬二胺之混合物[0.5/14.5/85(莫耳比)]以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 307°C 的聚醯胺。

【 0066 】

[比較例 1]

除了將二胺單元設為 2-甲基-1,8-辛二胺以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 285°C 的聚醯胺。

【 0067 】

[比較例 2]

除了將二胺單元設為 2-甲基-1,8-辛二胺及 1,9-壬二胺之混合物 [15/85(莫耳比)] 以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 306°C 的聚醯胺。

【 0068 】

[實施例 7]

除了將二羧酸單元設為 萘二甲酸 21.3g，將二胺單元設為 2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及 1,9-壬二胺之混合物 [4/1/20/75(莫耳比)] 以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 283°C 的聚醯胺。

【 0069 】

[比較例 3]

除了將二羧酸單元設為 萘二甲酸 21.3g，將二胺單元設為 2-甲基-1,8-辛二胺及 1,9-壬二胺之混合物 [15/85(莫耳比)] 以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 294°C 的聚醯胺。

【 0070 】

[實施例 8]

除了將二羧酸單元設為 環己烷二甲酸 (順式/反式 = 79.9/20.1) 17.0g，將二胺單元設為 2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及 1,9-壬二

胺之混合物[4/1/20/75(莫耳比)]以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 292°C的聚醯胺。

【 0071 】

[比較例 4]

除了將二羧酸單元設為環己烷二甲酸(順式/反式=79.9/20.1)17.0g，將二胺單元設為 2-甲基-1,8-辛二胺及 1,9-壬二胺之混合物[15/85(莫耳比)]以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 301°C的聚醯胺。

【 0072 】

[實施例 9]

除了將二胺單元設為 2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及 1,10-癸二胺之混合物[4/1/20/75(莫耳比)]以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 289°C的聚醯胺。

【 0073 】

[比較例 5]

除了將二胺單元設為 2-甲基-1,8-辛二胺及 1,10-癸二胺之混合物[20/80(莫耳比)]以外，與實施例 1 同樣地進行，得到熔點為 301°C的聚醯胺。

【 0074 】 表 1 中顯示實施例及比較例之組成與彼等之測定結果。

【 0075 】 [表 1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	實施例 7	比較例 3	實施例 8	比較例 4	實施例 9	比較例 5
二胺 單元	EHDA	mol%	4	5.6	12	16	4	0.5			4		4		4	
	PHDA	mol%	1	0.4	3	4	1				1		1		1	
	MODA	mol%	95	94	85	80	20	14.5	100	15	20	15	20	15	20	20
	NMDA	mol%					75	85		85	75	85	75	85		
	DMDA	mol%													75	80
	(EHDA+PHDA)	mol%	5	6	15	20	5	0.5	0	0	5	0	5	0	5	0
二羧酸 單元	TA	mol%	100	100	100	100	100	100	100	100					100	100
	NDCA	mol%									100	100				
	CHDA	mol%											100	100		
聚醯胺之 物性	溶液黏度	dl/g	1.17	1.16	1.18	1.21	1.25	1.26	1.32	1.34	1.22	1.23	1.28	1.3	1.23	1.21
	熔點	°C	282	283	262	258	288	307	285	306	283	294	292	301	289	301
	結晶化溫度	°C	259	258	242	235	266	280	256	277	246	249	270	276	267	275
	玻璃轉移溫度	°C	124	123	116	112	120	123	125	123	135	136	125	130	121	123
	結晶化速度	1/°C	0.044	0.040	0.050	0.043	0.046	0.037	0.034	0.035	0.027	0.022	0.045	0.040	0.045	0.039

【0076】與上述表 1 使用的化合物有關的縮寫符號與其化合物內容，係如以下表 2 中所示。又，表 1 中之「(EHDA+PHDA)」表示二胺單元中的 EHDA 及 PHDA 之摻含量(mol%)的合計。

【0077】[表 2]

縮寫符號	化合物
EHDA	2-乙基-1,7-庚二胺
PHDA	2-丙基-1,6-己二胺
MODA	2-甲基-1,8-辛二胺
NMDA	1,9-壬二胺
DMDA	1,10-癸二胺
TA	對苯二甲酸
NDCA	2,6-萘二甲酸
CHDA	1,4-環己烷二甲酸

【0078】由表 1 可知，若將實施例 1~6 與比較例 1 及 2、實施例 7 與比較例 3、實施例 8 與比較例 4、實施例 9 與比較例 5 進行比較，則實施例係結晶化速度較快。即，於包含相同二羧酸單元的聚醯胺中，若包含 2-乙基-1,7-庚二胺單元及 2-丙基-1,6-己二胺單元作為二胺單元，則成為結晶化速度快、生產性優異的聚醯胺。

又，與僅包含分支結構為甲基的 2-甲基-1,8-辛二胺單元作為分支狀脂肪族二胺單元之比較例 2~5 進行比較，可知實施例即使包含 2-乙基-1,7-庚二胺單元及 2-丙基-1,6-己二胺單元，熔點或玻璃轉移溫度之降低亦少，耐熱性優異。

因此，由表 1 可知，實施例之聚醯胺係在保持優異的耐熱性的狀態下提升結晶化速度，結晶化速度與耐熱

性兩者優異。

[產業上利用之可能性]

【0079】如上述，本發明之聚醯胺可兼具優異的耐熱性與結晶化速度，這在以前是困難的。因此，本發明之聚醯胺可使用作為需要耐熱性的各種成形品，且可提升製造成形品時之生產性，非常有用。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種聚醯胺，其係包含二胺單元及二羧酸單元之聚醯胺，

該二胺單元中，包含 0.1 莫耳%以上且少於 36 莫耳%的二胺單元(X)，

該二胺單元(X)係源自下述脂肪族二胺的二胺單元，該脂肪族二胺係碳數為 6~10，且在將任一的胺基鍵結的碳原子當作 1 位時，在 2 位的碳原子鍵結有碳數為 2 或 3 的烷基。

【請求項 2】如請求項 1 之聚醯胺，其中該二胺單元中，包含 0.1~25 莫耳%的該二胺單元(X)。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之聚醯胺，其中該二胺單元(X)包含源自碳數為 9 的該脂肪族二胺之二胺單元。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之聚醯胺，其中該二胺單元(X)包含源自選自包含 2-乙基-1,7-庚二胺及 2-丙基-1,6-己二胺之群組的至少 1 種之二胺單元。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之聚醯胺，其中該二胺單元中，包含 1~10 莫耳%的該二胺單元(X)。

【請求項 6】如請求項 1 至 5 中任一項之聚醯胺，其中該二胺單元(X)以外的該二胺單元係源自選自包含直鏈狀脂肪族二胺、構成該二胺單元(X)的該脂肪族二胺以外之分支狀脂肪族二胺、脂環式二胺及芳香族二胺之群組的至少 1 種之二胺單元。

【請求項 7】如請求項 1 至 6 中任一項之聚醯胺，其中該二胺單元(X)以外的該二胺單元係源自選自包含直鏈

狀脂肪族二胺、及分支鏈為甲基的分支狀脂肪族二胺之群組的至少 1 種之二胺單元。

【請求項 8】如請求項 1 至 7 中任一項之聚醯胺，其中該二胺單元(X)以外的該二胺單元係源自碳數 6~10 的二胺之二胺單元。

【請求項 9】如請求項 1 至 8 中任一項之聚醯胺，其中該二胺單元(X)以外的該二胺單元係源自選自包含 1,6-己二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、2-甲基-1,5-戊二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之群組的至少 1 種之二胺單元。

【請求項 10】如請求項 1 至 9 中任一項之聚醯胺，其中該二羧酸單元包含源自選自包含脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸及脂環式二羧酸之群組的至少 1 種之二羧酸單元。

【請求項 11】如請求項 1 至 10 中任一項之聚醯胺，其中該二羧酸單元包含源自選自包含對苯二甲酸、環己烷二甲酸及萘二甲酸之群組的至少 1 種之二羧酸單元。

【請求項 12】一種聚醯胺組成物，其包含如請求項 1 至 11 中任一項之聚醯胺。

【請求項 13】一種成形體，其由如請求項 1 至 11 中任一項之聚醯胺或如請求項 12 之聚醯胺組成物構成。