



(21)申請案號：113114489

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 18 日

(51)Int. Cl. :

C08G69/26 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

D01F6/80 (2006.01)

(30)優先權：2023/04/18 日本 2023-067606

2023/10/13 日本 2023-177254

(71)申請人：日商 U B E 股份有限公司 (日本) UBE CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：古谷敏男 FURUYA, TOSHIO (JP) ； 入佐勇摩 IRISA, YUMA (JP) ； 藪直靖 (JP) ；

島田彩佳 SHIMADA, AYAKA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

共聚聚醯胺樹脂和含有該樹脂的組成物、成形品、膜及單絲

(57)摘要

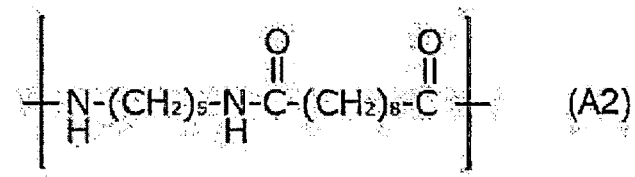
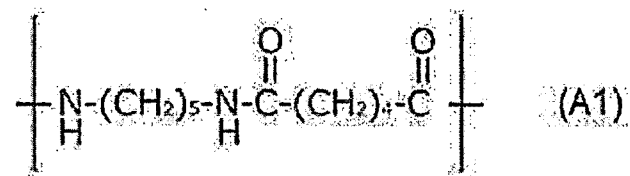
本發明提供一種在作為成形品時吸水率低、耐磨耗性優良、而且使用源自生質之原料的共聚聚醯胺樹脂，以及含有該樹脂的組成物及膜、單絲等成形品。本發明有助於達成 SDGs(Sustainable Development Goals)的 Goal 12 等。

本發明之共聚聚醯胺樹脂包含構成單元 A 及構成單元 B；該構成單元 A 係選自由構成單元 A1 及構成單元 A2 組成之群組；該構成單元 A1 係源自五亞甲基二胺與己二酸的等莫耳量反應物；該構成單元 A2 係選自五亞甲基二胺與癸二酸的等莫耳量反應物；該構成單元 B 係源自選自 10-胺基癸酸、11-胺基十一烷酸及 12-胺基十二烷酸中的至少一種胺基羧酸及/或選自十內醯胺、十一內醯胺及十二內醯胺中的至少一種內醯胺。

The present invention provides a copolymerized polyamide resin having low water absorption rate, excellent wear resisittance, which uses materials originated from biomass, a composition and molded articles such as film, filament and the like containing the resin. The present invention can contribute to reach Goal 12 of SDGs (Sustainable Development Goals) and the like.

The copolymerized polyamide resin comprises constituent unit A and constituent unit B; the constituent unit A is selected from the group consisting of constituent unit A1 originated from an equimolar reactant of pentamethylenediamine and adipic acid, and constituent unit A2 originated from an equimolar reactant of pentamethylenediamine and sebacic acid; and the constituent unit B is originated from at least one aminocarboxylic acid selected from 10-amino decanoic acid, 11-aminoundecanoic acid and 12-aminododecanoic acid, and/or at least one lactam selected form decalactam, undecalactam and dodecalactam.

特徵化學式：



## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 共聚聚醯胺樹脂和含有該樹脂的組成物、成形品、膜及單絲

【英文發明名稱】 COPOLYMERIZED POLYAMIDE RESIN AND  
COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, FILM AND  
MONOFILAMENT CONTAINING THE SAME

### 【中文】

本發明提供一種在作為成形品時吸水率低、耐磨耗性優良、而且使用源自生質之原料的共聚聚醯胺樹脂，以及含有該樹脂的組成物及膜、單絲等成形品。本發明有助於達成 SDGs(Sustainable Development Goals)的 Goal 12 等。

本發明之共聚聚醯胺樹脂包含構成單元 A 及構成單元 B；該構成單元 A 係選自由構成單元 A1 及構成單元 A2 組成之群組；該構成單元 A1 係源自五亞甲基二胺與己二酸的等莫耳量反應物；該構成單元 A2 係選自五亞甲基二胺與癸二酸的等莫耳量反應物；該構成單元 B 係源自選自 10-胺基癸酸、11-胺基十一烷酸及 12-胺基十二烷酸中的至少一種胺基羧酸及/或選自十內醯胺、十一內醯胺及十二內醯胺中的至少一種內醯胺。

### 【英文】

The present invention provides a copolymerized polyamide resin having low water absorption rate, excellent wear resistance, which uses materials originated from biomass, a composition and molded articles such as film, filament and the like

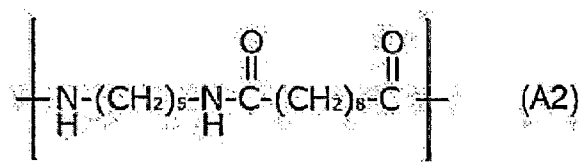
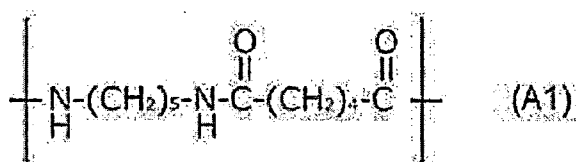
containing the resin. The present invention can contribute to reach Goal 12 of SDGs (Sustainable Development Goals) and the like.

The copolymerized polyamide resin comprises constituent unit A and constituent unit B; the constituent unit A is selected from the group consisting of constituent unit A1 originated from an equimolar reactant of pentamethylenediamine and adipic acid, and constituent unit A2 originated from an equimolar reactant of pentamethylenediamine and sebacic acid; and the constituent unit B is originated from at least one aminocarboxylic acid selected from 10-amino decanoic acid, 11-aminoundecanoic acid and 12-aminododecanoic acid, and/or at least one lactam selected from decalactam, undecalactam and dodecalactam.

【指定代表圖】 本案無圖式

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 共聚聚醯胺樹脂和含有該樹脂的組成物、成形品、膜及單絲

【英文發明名稱】 COPOLYMERIZED POLYAMIDE RESIN AND  
COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, FILM AND  
MONOFILAMENT CONTAINING THE SAME

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於共聚聚醯胺樹脂，特別是關於使用了源自生質之原料的共聚聚醯胺樹脂。

### 【先前技術】

【0002】 聚醯胺係由包含醯胺鍵的構成單元集合而成的聚合物。聚醯胺的構成單元一般係源自胺基羧酸或內醯胺、或是二胺與二羧酸。尤其是在此等化合物之中源自脂肪族之化學種類的脂肪族聚醯胺樹脂，具有耐化學藥品性、強韌性、耐熱性、耐油性等作為樹脂而用途多元且有益的特性。因此，脂肪族聚醯胺樹脂可用作各種用途之成形品的原料，例如要求耐針孔性、阻氣性等的包裝用膜，尤其是以食品包裝用領域為中心，用以作為單層膜或疊層膜的基材，或是用以作為與其他樹脂共擠製所得之多層膜的構成素材。

【0003】 作為樹脂具有的優點之一，可列舉：藉由單體的選擇或使用多種單體，可對於作為樹脂的特性進行各種調控。藉由組合兩種以上的構成單元，可製造能夠形成具有適合用途之特性的成形品的共聚聚醯胺樹脂(專利文獻 1)。

【0004】聚醯胺樹脂可形成各種特性優良的成形品，因此用以製造由各種構成單元所成的同元聚合物或由構成單元的組合所成的共聚物，但成為聚醯胺樹脂之原料的單體中，有許多在工業上係使用石化原料。例如，作為尼龍(註冊商標)的原料而周知的  $\epsilon$ -己內醯胺係由源自石腦油的苯所合成。近年來要求抑制二氧化碳的排放，環境意識提高，聚醯胺樹脂的原料亦被要求從石化原料轉換成源自生質的原料。作為源自生質並可成為聚醯胺之原料的化合物，已知可從澱粉或甘蔗藉由酶反應、酵母反應、發酵反應等而得到的 1,5-戊二胺。專利文獻 2 中，嘗試以 1,5-戊二胺作為原料，製造來自生質原料之雜質少的聚醯胺樹脂。專利文獻 3 及 4 中，嘗試以 1,5-戊二胺作為原料，製造熱滯留穩定性等提高的大型成形品用的聚醯胺樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0005】

[專利文獻 1] 國際公開第 2022/071013 號

[專利文獻 2] 國際公開第 2015/076233 號

[專利文獻 3] 日本特開 2006-348057 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2007-332353 號公報

#### 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】將以往的材料替換成源自生質原料的樹脂係用於建構永續社會的世界性對策之一，我國亦正在進行對於生物基(bio-based)聚合物含有率設置一

定基準等的法規整備以及用以建構循環程序、減少 CO<sub>2</sub> 的實證實驗。另一方面，就樹脂原料的替換而言，由於經常對於樹脂的分子結構施加變化，因此物性的變化係難以避免的問題。樹脂的品質與價格皆受到消費者高度的關注，對於具備與替換樹脂同等級以上之品質的樹脂而言存在許多要求。

【0007】 使用專利文獻 1 至 4 記載之聚醯胺樹脂而成的成形品雖展現出一定程度的機械特性(拉伸彈性係數、拉伸伸率等)，但有樹脂的吸水率高、耐磨耗性不佳這樣的問題，在膜及單絲等要求低吸水率及高耐磨耗性的用途中並不充分。因此要求一種兼具低吸水率及高耐磨耗性的聚醯胺樹脂。

【0008】 於是，本發明之目的係提供在作為成形品時吸水率低、耐磨耗性優良、而且使用源自生質之原料的共聚聚醯胺樹脂、含有該樹脂的組成物及膜、單絲等成形品。

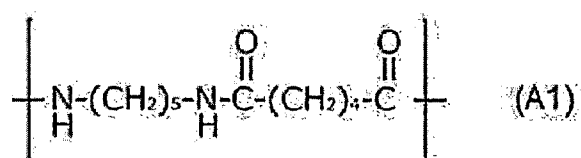
[用以解決課題之手段]

【0009】 本發明係關於下述[1]至[12]。

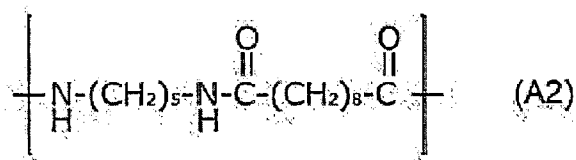
[1]一種共聚聚醯胺樹脂，其包含構成單元 A 及構成單元 B；

該構成單元 A 係選自由構成單元 A1 及構成單元 A2 組成之群組；

該構成單元 A1 係源自下式(A1)所示之五亞甲基二胺與己二酸的等莫耳量反應物：



該構成單元 A2 係源自下式(A2)所示之五亞甲基二胺與癸二酸的等莫耳量反應物：



該構成單元 B 係源自選自 10-胺基癸酸、11-胺基十一烷酸及 12-胺基十二烷酸中的至少一種胺基羧酸及/或選自十內醯胺、十一內醯胺及十二內醯胺中的至少一種內醯胺。

[2]如[1]所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 B 為源自 12-胺基十二烷酸及/或十二內醯胺的單元。

[3]如[1]或[2]所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，共聚聚醯胺樹脂中的生質原料之比例按質量基準計為 3%以上。

[4]如[1]至[3]中任一項所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A1，構成單元 A1/構成單元 B 的質量比為 95/5 至 9/91。

[5]如[1]至[3]中任一項所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A2，構成單元 A2/構成單元 B 的質量比為 97/3 至 7/93。

[6]如[1]至[4]中任一項所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A1，由 DSC 測定之前述共聚聚醯胺樹脂的熔點為 130 至 250°C。

[7]如[1]、[2]、[3]或[5]所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A2，由 DSC 測定之前述共聚聚醯胺樹脂的熔點為 100 至 250°C。

[8]如[1]、[2]、[3]、[4]或[6]所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A1，由 DSC 測定之前述共聚聚醯胺樹脂的結晶化溫度為 110 至 200°C。

[9]一種聚醯胺樹脂組成物，其包含如[1]至[8]中任一項所述之共聚聚醯胺樹脂。

[10]一種成形品，其包含如[1]至[8]中任一項所述之共聚聚醯胺樹脂。

[11] 一種膜，其包含如[1]至[8]中任一項所述之共聚聚醯胺樹脂。

[12] 一種單絲，其包含如[1]至[8]中任一項所述之共聚聚醯胺樹脂。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明，可提供在作為成形品時吸水率低、耐磨耗性優良、而且使用源自生質之原料的共聚聚醯胺樹脂、以及含有該樹脂的組成物及膜、單絲等成形品。

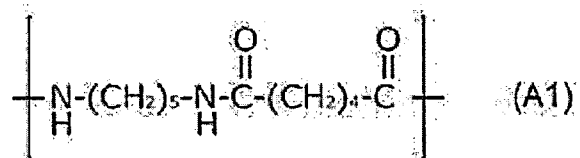
### 【實施方式】

【0011】 在本發明中，聚醯胺樹脂係指在主鏈中具有醯胺鍵(-CONH-)，以內醯胺、胺基羧酸或由二胺與二羧酸構成的尼龍鹽作為原料，並以熔融聚合、溶液聚合或固相聚合等公知的方法進行聚合或共聚合所得之樹脂。只要無損本發明的效果，則亦可在聚醯胺樹脂中摻合其他成分以作為聚醯胺樹脂組成物。

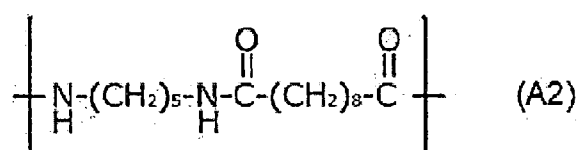
【0012】 本發明的共聚聚醯胺樹脂包含構成單元 A 及構成單元 B；

該構成單元 A 係選自由構成單元 A1 及構成單元 A2 組成之群組；

該構成單元 A1 係源自下式(A1)所示之五亞甲基二胺與己二酸的等莫耳量反應物：



該構成單元 A2 係源自下式(A2)所示之五亞甲基二胺與癸二酸的等莫耳量反應物：



該構成單元 B 係源自選自 10-胺基癸酸、11-胺基十一烷酸及 12-胺基十二烷酸中的至少一種胺基羧酸及/或選自十內醯胺、十一內醯胺及十二內醯胺中的至少一種內醯胺。共聚聚醯胺樹脂藉由包含構成單元 A 及 B，可提高生質比例並且可達成所得之成形品的低吸水率及高耐磨耗性。

**【0013】 [構成單元 A]**

構成單元 A 係選自由構成單元 A1 及構成單元 A2 組成之群組；該構成單元 A1 係源自上述式(A1)所示之五亞甲基二胺與己二酸的等莫耳量反應物；該構成單元 A2 係源自上述式(A2)所示之五亞甲基二胺與癸二酸的等莫耳量反應物。共聚聚醯胺樹脂藉由包含構成單元 A，可維持所得之成形品的低吸水率及高耐磨耗性，並可提高生質比例。構成單元 A 可僅使用構成單元 A1 及 A2 之中的一種，亦可併用兩者。

**【0014】 [構成單元 A1]**

構成單元 A1 係源自上述式(A1)所示之五亞甲基二胺與己二酸的等莫耳量反應物的單元。構成單元 A1 係使五亞甲基二胺及己二酸的等莫耳鹽或等莫耳混合物聚合而形成。另外，構成該單元的五亞甲基二胺及己二酸可直接縮合，亦可透過其他單元或構成其他單元的二胺或二羧酸而縮合。共聚聚醯胺樹脂藉由含有構成單元 A1，可維持所得之成形品的低吸水率及高耐磨耗性，並可提高生質比例。

**【0015】** 五亞甲基二胺可列舉例如：1,5-五亞甲基二胺、1,4-五亞甲基二胺、1,3-五亞甲基二胺等，從取得的容易性及所得之聚醯胺樹脂之強度的觀點來看，較佳為 1,5-五亞甲基二胺。五亞甲基二胺可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0016】五亞甲基二胺可為源自石化原料，亦可為源自生質的原料，但從提高共聚聚醯胺樹脂之生質比例的觀點來看，較佳為源自生質的原料。

作為源自生質的五亞甲基二胺，例如，可使用由國際公開第 2015/076233 號、日本特開 2006-348057 號公報、日本特開 2007-332353 號公報、日本特開 2002-223771 號公報、日本特開 2004-000114 號公報、日本特開 2004-208646 號公報、日本特開 2004-290091 號公報、日本特開 2004-298034 號公報、日本特開 2002-223770 號公報、日本特開 2004-222569 號公報、日本特開 2005-6650 號公報、日本特開 2019-154313 號公報、日本特開 2019-205423 號公報等揭示之製造方法所得者。

【0017】具體而言，已知可藉由酶反應使離胺酸進行脫羧(decarboxylation)來製造 1,5-五亞甲基二胺，例如可使用離胺酸脫羧酶、產生離胺酸脫羧酶的細胞、該細胞的處理物、表現離胺酸脫羧酶的微生物等，從離胺酸製造 1,5-五亞甲基二胺。又，亦可一方面在離胺酸溶液中加入己二酸等酸以維持在適合酶之脫羧反應的 pH，一方面進行離胺酸之酶的脫羧反應。

【0018】己二酸可源自石化原料，亦可為源自生質的原料。從取得容易性的觀點來看，己二酸較佳為源自石化原料。

#### 【0019】[構成單元 A2]

構成單元 A2 係源自上述式(A2)所示之五亞甲基二胺與癸二酸的等莫耳量反應物的單元。構成單元 A2 係使五亞甲基二胺及癸二酸的等莫耳鹽或等莫耳混合物聚合而形成。另外，構成該單元的五亞甲基二胺及癸二酸可直接縮合，亦可透過其他單元或構成其他單元的二胺或二羧酸而縮合。共聚聚醯胺樹脂藉由包含

構成單元 A2，可維持所得之成形品的低吸水率及高耐磨耗性，並可提高生物比例。

【0020】五亞甲基二胺可使用構成單元 A1 中例示者。五亞甲基二胺的較佳態樣及其製造方法亦如構成單元 A1 中所記載。

【0021】癸二酸可源自石化原料，亦可為源自生質的原料，但從提高共聚聚醯胺樹脂之生物比例的觀點來看，較佳為源自生質。

源自生質的癸二酸，例如可從由蓖麻的種子所得之蓖麻油的主成分蓖麻油酸三酸甘油酯合成。

#### 【0022】[構成單元 B]

構成單元 B 為選自 10-胺基癸酸、11-胺基十一烷酸及 12-胺基十二烷酸中的至少一種胺基羧酸及/或選自十內醯胺、十一內醯胺及十二內醯胺中的至少一種內醯胺的單元。此等的胺基羧酸及內醯胺可為源自石化原料，亦可為源自生質的原料，從取得容易性的觀點來看，較佳為源自石化原料。共聚聚醯胺樹脂藉由包含構成單元 B，可得到吸水率低、耐磨耗性優良的成形品。

【0023】從降低成形品之吸水性的觀點來看，構成單元 B 較佳為源自 12-胺基十二烷酸及/或十二內醯胺的單元。

#### 【0024】[構成單元 A 及構成單元 B 的質量比]

共聚聚醯胺樹脂中的構成單元 A/構成單元 B 的質量比較佳為 97/3 至 7/93，更佳為 95/5 至 9/91，再佳為 93/7 至 10/90，特佳為 90/10 至 20/80。藉由使其在此範圍內，成形時的操作良好，成形品維持低吸水率，並且具有高耐磨耗性。

【0025】構成單元 A 為構成單元 A1 的情況，共聚聚醯胺樹脂中的構成單元 A1/構成單元 B 的質量比較佳為 95/5 至 9/91，更佳為 93/7 至 10/90，特佳為

90/10 至 20/80。藉由使其在此範圍內，成形時的操作良好，成形品維持低吸水率，並且具有高耐磨耗性。

【0026】構成單元 A 為構成單元 A2 的情況，共聚聚醯胺樹脂中的構成單元 A2/構成單元 B 的質量比較佳為 97/3 至 7/93，更佳為 95/5 至 9/91，再佳為 93/7 至 10/90，特佳為 90/10 至 20/80。藉由使其在此範圍內，成形時的操作良好，成形品維持低吸水率，並且具有高耐磨耗性。

【0027】相對於 100 質量%的共聚聚醯胺樹脂，構成單元 A 及構成單元 B 的合計量較佳為 80 至 100 質量%，更佳為 90 至 100 質量%，再佳為 95 至 100 質量%。一態樣中，相對於 100 質量%的共聚聚醯胺樹脂，構成單元 A 及構成單元 B 的合計量為 100 質量%。

#### 【0028】[其他構成單元]

共聚聚醯胺樹脂，只要無損其特性，亦可包含構成單元 A 及構成單元 B 以外的構成單元。這樣的構成單元可列舉：源自五亞甲基二胺與己二酸及癸二酸以外之二羧酸的等莫耳量反應物的構成單元；源自五亞甲基二胺以外之二胺與己二酸或癸二酸的等莫耳量反應物的構成單元；源自五亞甲基二胺以外之二胺與己二酸及癸二酸以外之二羧酸的等莫耳量反應物的構成單元；源自構成單元 B 的胺基羧酸及內醯胺以外之胺基羧酸及/或內醯胺的構成單元等。

【0029】五亞甲基二胺以外的二胺可列舉例如：乙二胺、三亞甲基二胺、四亞甲基二胺、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、十三烷二胺、十四烷二胺、十五烷二胺、十六烷二胺、十七烷二胺、十八烷二胺、十九烷二胺、二十烷二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、2,2,4,2,4,4-三甲基六亞甲基二胺等脂肪族二胺；1,3-/1,4-環己

基二胺、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(4-胺基環己基)丙烷、雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷、雙(3-甲基-4-胺基環己基)丙烷、1,3-/1,4-雙胺基甲基環己烷、5-胺基-2,2,4-三甲基-1-環戊烷甲胺、5-胺基-1,3,3-三甲基環己烷甲胺、雙(胺基丙基)哌啶、雙(胺基乙基)哌啶、降莰烷二亞甲基二胺等脂環式二胺等。

【0030】 己二酸及癸二酸以外的二羧酸可列舉例如：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸等脂肪族二羧酸；1,3-/1,4-環己烷二羧酸、二環己烷甲烷-4,4'-二羧酸、降莰烷二羧酸等脂環式二羧酸等。

【0031】 構成構成單元 B 之胺基羧酸以外的胺基羧酸可列舉：6-胺基己酸、7-胺基庚酸、9-胺基壬酸等。構成構成單元 B 之內醯胺以外的內醯胺可列舉例如： $\epsilon$ -己內醯胺、庚內醯胺(enantholactam)、 $\alpha$ -吡咯啉酮、 $\alpha$ -哌啉酮等。

【0032】 另外，共聚聚醯胺樹脂的各構成單元的量相當於製造共聚聚醯胺樹脂時各成分的進料量，但亦可將所得之共聚聚醯胺樹脂直接或是進行水解後，藉由高速液體層析、氣相層析、氣相層析/原子發光檢測器(GC/AED)、凝膠滲透層析法等測定求出。本說明書及申請專利範圍記載的共聚聚醯胺樹脂之各構成單元的量，係假設共聚聚醯胺樹脂的原料完全反應而從原料的進料比(質量比)算出。

另外，實施例中，各構成單元的量，係考量因為聚合而去除縮合水，以 1,5-五亞甲基二胺的分子量 102.18 中的貢獻度=100.18(=102.18-2.00)g/mol、1,6-六亞甲基二胺的分子量 116.20 中的貢獻度=114.20(=116.20-2.00)g/mol、己二酸的分子量 146.14 中的貢獻度=112.14(=146.14-34.00)g/mol、癸二酸的分子量 202.25 中的

貢獻度=168.25(=202.25-34.00)g/mol、12-胺基十二烷酸的分子量 215.34 中的貢獻度=197.34(=215.34-18.00)g/mol、6-胺基己酸的分子量 131.17 中的貢獻度=113.17(=131.17-18.00)g/mol 進行計算。

**【0033】 [共聚聚醯胺樹脂的物性]**

從成形加工性的觀點來看，由示差掃描熱量測定(DSC 測定)之共聚聚醯胺樹脂的熔點較佳為 100 至 250℃，更佳為 125 至 240℃。由 DSC 測定之共聚聚醯胺樹脂的熔點可藉由構成單元的比例、共聚聚醯胺樹脂的分子量等使其上升或下降。

構成單元 A 為構成單元 A1 的情況，從成形加工性的觀點來看，由示差掃描熱量測定(DSC 測定)之共聚聚醯胺樹脂的熔點較佳為 130 至 250℃。共聚聚醯胺樹脂的熔點亦可為 125 至 240℃。

構成單元 A 為構成單元 A2 的情況，從成形加工性的觀點來看，由示差掃描熱量測定(DSC 測定)之共聚聚醯胺樹脂的熔點較佳為 100 至 250℃，更佳為 125 至 240℃。

又，從成形品之透明性的觀點來看，與前述熔點對應的熔解熱(熔解所伴隨的焓變化) $\Delta H$  較佳為 50J/g 以下，更佳為 2 至 50J/g，特佳為 5 至 50J/g。

**【0034】** 本說明書中，由 DSC 測定之熔點，係在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的速度將共聚聚醯胺樹脂加熱至 300℃，在此溫度下保持 1 分鐘後，以 10℃/分鐘的速度冷卻至 30℃，然後再以 10℃/分鐘的速度加熱至 300℃時第 2 升溫過程的 DSC 曲線中的吸熱峰的頂溫度。又，與前述熔點對應的熔解熱係從第 2 升溫過程的 DSC 曲線中的吸熱峰算出。

【0035】構成單元 A 為構成單元 A1 的情況，從成形加工性的觀點來看，由示差掃描熱量測定(DSC 測定)之共聚聚醯胺樹脂的結晶化溫度較佳為 110 至 200°C。由 DSC 測定之共聚聚醯胺樹脂的結晶化溫度可藉由構成單元的比例、共聚聚醯胺樹脂的分子量等而使其上升或下降。

本說明書中，由 DSC 測定之結晶化溫度，係在氮氣環境下，以 10°C/分鐘的速度將共聚聚醯胺樹脂加熱至 300°C，在該溫度保持 1 分鐘後，以 10°C/分鐘的速度冷卻 30°C 時降溫過程之 DSC 曲線中的發熱峰的頂溫度。

【0036】從得到較佳的熔點及結晶化溫度的觀點來看，共聚聚醯胺樹脂較佳為無規共聚物。

無規共聚物係構成單元 A 及 B 無序排列而成的共聚物。將各單元以單體狀態混合並進行聚合而成的共聚聚醯胺樹脂通常成為無規共聚物。另一方面，例如將使作為構成單元 A 之原料的單體聚合所得之聚醯胺樹脂 A 及使作為構成單元 B 之原料的單體聚合所得之聚醯胺樹脂 B 混合後再進行聚合而成的共聚聚醯胺樹脂通常不成為無規共聚物而是成為嵌段共聚物。所謂的嵌段共聚物係具有構成單元 A 或構成單元 B 以一定數量連續排列而成之嵌段且由此等聚合而成的共聚物。

亦可藉由核磁共振裝置從  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜調查各構成單元的鍵結機率來確認是否為無規共聚物。

【0037】依據 ASTM D6866 測定之共聚聚醯胺樹脂的生質度較佳為 3%以上，更佳為 10%以上，再佳為 20%以上。該生質度可藉由測定共聚聚醯胺樹脂所包含的放射性碳( $^{14}\text{C}$ )含量而求出。具體而言，若共聚聚醯胺樹脂中的碳皆源自石化原料，則生質度為 0%，若皆源自生質，則生質度為 100%。

【0038】 共聚聚醯胺樹脂中的生質原料的比例(質量基準)較佳為 3%以上，更佳為 10%以上，再佳為 20%以上。前述生質原料的比例，在假設共聚聚醯胺樹脂的原料完全反應的情況中，係在原料的總進料量 100 質量%中，源自生質原料的進料量(質量)之比例。生質原料之比例的上限為 100%。構成單元 A 為構成單元 A1 的情況，生質原料之比例的上限例如可為 45%以下。又，構成單元 A 為構成單元 A2 的情況，生質原料之比例的上限例如可為 95%以下。

生質原料僅為 1,5-五亞甲基二胺及癸二酸的情況，生質原料的比例，係在原料的總進料量 100 質量%中，前述 1,5-五亞甲基二胺及癸二酸的進料量所占的比例。另外，實施例中，生質原料的比例係考量因為聚合而去除縮合水，而以 1,5-五亞甲基二胺的分子量 102.18 中的貢獻度 $=100.18(=102.18-2.00)$ g/mol、1,6-六亞甲基二胺的分子量 116.20 中的貢獻度 $=114.20(=116.20-2.00)$ g/mol、己二酸的分子量 146.14 中的貢獻度 $=112.14(=146.14-34.00)$ g/mol、癸二酸的分子量 202.25 中的貢獻度 $=168.25(=202.25-34.00)$ g/mol、12-胺基十二烷酸的分子量 215.34 中的貢獻度 $=197.34(=215.34-18.00)$ g/mol、6-胺基己酸的分子量 131.17 中的貢獻度 $=113.17(=131.17-18.00)$ g/mol 進行計算。

#### 【0039】 [共聚聚醯胺樹脂的製造方法]

共聚聚醯胺樹脂的製造可使用熔融聚合、溶液聚合、界面聚合、固相聚合及將此等組合的公知聚合方法。通常較佳係使用以比所得之共聚聚醯胺樹脂的熔點更高之溫度實施的熔融聚合。又，共聚聚醯胺樹脂的製造亦可使用公知的聚合裝置，可藉由批次式或連續式等並因應需求適當組合常壓、減壓、加壓等操作而藉此製造。例如可一次性導入作為構成單元 A 之原料的單體及作為構成單元 B 之原料的單體。

【0040】 又，雖未特別限定，但因為共聚聚醯胺樹脂為高黏度，視情況從避免聚合時之抽出困難性等的觀點來看，例如，可在以熔融聚合合成低黏度之共聚聚醯胺樹脂後，再以固相聚合得到黏度上升的共聚聚醯胺樹脂。

【0041】 [共聚聚醯胺樹脂的用途]

共聚聚醯胺樹脂因為可提高生質比例，而有助於達成 SDGs(Sustainable Development Goals)的 Goal 12 等，其在作為成形品時吸水率低、耐磨耗性優良。共聚聚醯胺樹脂可用於聚醯胺樹脂組成物及膜、單絲等成形品。

【0042】 <聚醯胺樹脂組成物>

本發明的一態樣係包含共聚聚醯胺樹脂的聚醯胺樹脂組成物。聚醯胺樹脂組成物，在無損本發明效果的範圍內，亦可包含共聚聚醯胺樹脂以外的其他成分。

其他成分可列舉：共聚聚醯胺樹脂以外的聚醯胺樹脂；聚醯胺樹脂以外的任意樹脂，例如改性或未改性的聚烯烴樹脂；塑化劑、耐熱劑、發泡劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、耐候劑、結晶成核劑、結晶化促進劑、脫模劑、潤滑劑、抗靜電劑、防霧劑、阻燃劑、阻燃助劑、顏料、染料等功能性賦予劑等。可使包含此等其他成分的聚醯胺樹脂組成物成為顆粒、膜、單絲等成形品的形態。

【0043】 聚醯胺樹脂組成物的製造方法並未特別限制，例如可藉由使用單軸或雙軸擠製機、班布里混合機、揉合機及混合輥等公知的熔融混練機將共聚聚醯胺樹脂與其他成分混合而製造。

【0044】 <成形品>

本發明的一態樣係包含共聚聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物的成形品。成形品的製造方法並無特別限定，可例示射出成形、壓製成形、吹製成形、擠製成形、旋轉成形等。

#### 【0045】(成形品的用途)

包含共聚聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物的成形品發揮其優良的特性，除了膜及單絲以外，亦使用於電子零件、電力零件、家庭用品、辦公用品、汽車/車輛相關零件、建材、運動用品等各種用途。

作為電子零件用途，例如較佳係使用於連接器、線圈、感測器、LED 燈、插座、電阻器、繼電器外殼、小型開關、線圈芯、電容器、可變電容器外殼、光拾取器底盤、振盪元件、各種端子板、變量器、插頭、印刷基板、調諧器、擴音器、麥克風、頭戴耳機、小型馬達、磁頭基座、功率模組、半導體、液晶、FDD 承載器、FDD 底盤、馬達刷托架、變壓器構件、拋物面天線、電腦相關零件等。

作為電力零件用途，例如較佳係使用於發電機、電動機、變壓器、變流器、電壓調整器、整流器、逆變器、繼電器、電力用接點、開閉器、阻斷機、閘刀開關、多極桿、電力零件、馬達外殼、筆記型電腦殼體及內部零件、CRT 顯示器殼體及內部零件、印表機殼體及內部零件；行動電話、行動式個人電腦、手持行動式等行動式終端殼體及內部零件；各種齒輪、各種外殼、箱櫃等。

作為家庭用品用途及辦公用品用途，例如較佳係使用於 VTR 零件、電視零件、熨斗、吹風機、電子鍋零件、微波爐零件；音響零件、音訊設備、雷射光碟(註冊商標)、光碟、DVD 等影音設備零件；照明零件、冰箱零件、空調零件、打字機零件、文書處理器零件、個人電腦及筆記型電腦等電子設備框體、辦公室電

腦相關零件、電話器相關零件、傳真機相關零件、影印機相關零件、清洗用治具、馬達零件、寫入器、打字機、顯微鏡、望遠鏡、相機、時鐘等。

作為汽車/車輛相關零件用途，例如較佳係使用於交流發電機端子(alternator terminal)、交流發電機連接器、IC 調節器、調光器用電位計基座、排氣閥等各種閥、燃料相關/冷卻系統/制動系統/雨刷系統/排氣系統/吸氣系統各種管線/軟管/管道、進氣噴嘴通氣管、進氣歧管、燃料泵、引擎冷卻水接頭、化油器主體、化油器隔片、排氣氣體感測器、冷卻水感測器、油溫感測器、剎車片磨損感測器、節氣門位置感測器、曲軸位置感測器、空氣流量計、剎車片磨耗感測器、電池周邊零件、空調用恆溫器基座、暖氣溫風流動控制閥、散熱器馬達用刷子托架、水泵葉輪、渦輪葉片、雨刷馬達相關零件、配電器(distributor)、起動機開關、起動機繼電器、傳動用配線、傳動用油盤、洗窗噴嘴、空調面板開關基板、燃料相關電磁閥用線圈；配線連接器、SMJ 連接器、PCB 連接器、門鎖環連接器、保險絲用連接器等各種連接器；喇叭端子、電裝零件絕緣板、步進馬達轉子、燈座、燈反射鏡、燈罩、制動活塞、電磁線圈管、引擎油盤、引擎油過濾器、點火裝置外殼，扭矩控制桿、安全帶零件、冷氣出口葉片(register blade)、雨刷調節桿(washer lever)、車窗升降搖柄(window regulator handle)、車窗升降搖柄的球形把手、閃燈桿(passing light lever)、遮陽板托架、儀表板、安全氣囊周邊零件、門墊、支柱、置物箱(console box)、各種馬達外殼、車頂架、擋泥板、飾板、車頂板、蓋板(hood panel)、後備箱蓋、後視鏡支架(door mirror stay)、擾流板、引擎蓋百葉窗(hood louver)、輪罩、輪蓋、格柵裙板罩架(grill apron cover frame)、燈框(lamp bezel)、門把手、車門飾條(door molding)、後側圍板、雨刷等。

作為建材用途，例如較佳係使用於土木建築物的壁、屋頂、天花板相關零件；窗材相關零件、隔熱材相關零件、地板材相關零件、抗震/制振構件相關零件、救生索相關零件等。

作為運動用品用途，例如較佳係使用於高爾夫桿或桿柄等高爾夫相關用品；美式足球、棒球、壘球等的面罩、頭盔、護胸、護肘、護膝等運動用身體保護用品；運動鞋的底材等鞋子相關用品；釣竿、釣線等釣具相關用品；衝浪等夏季運動相關用品；滑雪/雪板等冬季運動相關用品；其他室內及戶外運動相關用品等。

#### 【0046】<膜>

本發明的另一態樣係包含共聚聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物的膜。膜可為僅由共聚聚醯胺樹脂的層構成的單層膜，亦可為包含共聚聚醯胺樹脂的層與其他層的兩層以上之積層膜。其他層可例示包含共聚聚醯胺樹脂以外的樹脂，例如熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂等的層、由鋁等金屬構成的層等。

共聚聚醯胺樹脂以外的樹脂可例示：低密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、離子聚合物、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物等乙烯系樹脂；聚丙烯等聚烯烴、改性聚烯烴、聚酯、聚乙烯醇、共聚聚醯胺樹脂以外的聚醯胺、聚醯胺彈性體；聚乳酸(PLA)、聚羥基烷酸酯(PHA)等生質塑膠等。

【0047】膜的厚度可視用途適當選擇。例如，單層膜的情況，厚度較佳為 5 至 200  $\mu\text{m}$ ，更佳為 10 至 50  $\mu\text{m}$ 。積層膜的情況，總厚度較佳為 10 至 1000  $\mu\text{m}$ ，更佳為 20 至 500  $\mu\text{m}$ ；包含共聚聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物的層之厚度較佳為 5 至 100  $\mu\text{m}$ ，更佳為 10 至 50  $\mu\text{m}$ 。

【0048】膜可為未延伸膜，亦可為將前述未延伸膜延伸而得之延伸膜。延伸方法並無特別限定，可列舉：以加熱輥所進行的單軸延伸法、以管狀法所進行的同時雙軸延伸法、以加熱輥或拉幅機所進行的逐次雙軸延伸法等。

【0049】(膜的製造方法)

製造膜的方法並無特別限定，例如可應用公知的製造方法。例如，可使用擠製機將共聚聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物進行熔融混練，並藉由 T 模成形法、空冷吹塑成形法或水冷吹塑成形法、Triple-Bubble®成形法等成形方法製造單層膜。

積層膜可進行共擠製而藉由疊層等直接積層，亦可隔著接著劑或接著性樹脂層進行積層。共擠製因為生產性優良而較佳。

以共擠製法製造積層膜的情況，例如係以下述方法等製成實質上無定向的未延伸膜：共擠製 T 模成形法，其係以各別的擠製機將共聚聚醯胺樹脂或其組成物、熱塑性樹脂或其組成物等熔融，並藉由 T 模將其連續進行擠製，再藉由鑄造輥一邊冷卻一邊成形為膜狀；共擠製空冷吹塑成形法，其係從環狀的模連續進行擠製，再藉由空氣進行冷卻；共擠製水冷吹塑成形法，其係相同地以環狀的模連續進行擠製，再使其接觸水而進行冷卻。

【0050】其中，空冷吹塑成形法及水冷吹塑成形法(亦簡單稱為「吹塑法」或「吹塑成形」)除了設備簡易以外，僅調整吹脹比即可輕易改變膜的寬度，因此作業性良好，可以良好的生產性製膜。共聚聚醯胺樹脂在用於空冷或水冷吹塑成形或共擠製的空冷或水冷吹塑成形法的情況中，可抑制膜發生彎曲。尤其是藉由共擠製的空冷或水冷吹塑成形法製造包含共聚聚醯胺樹脂之層及包含低熔點熱塑性樹脂層之多層膜的情況，可抑制膜發生熱劣化及彎曲而較佳。

【0051】 將吹塑成形膜進行成形的條件並無特別限定，樹脂溫度較佳為所使用之原料樹脂的熔點以上至未達 300℃。本發明中，可使樹脂溫度為例如 160℃至 250℃，較佳為 160℃至 220℃。吹脹比(亦稱為吹比(blow ratio))係指氣泡最大直徑相對於模直徑的比。吹脹比較佳為 1.1 至 3.0，更佳為 1.2 至 2.5。抽取速度係根據膜的厚度及寬度以及擠製量決定，可在維持製膜穩定性的範圍內調整，一般較佳為 1 至 150m/分鐘，更佳為 5 至 100m/分鐘。

【0052】 再者，為了提高印刷性、疊層性或賦黏著劑性，可對於膜進行電暈放電處理、電漿處理、火焰處理、酸處理等表面處理。另外，可因應需求在進行上述處理後，經由印刷、疊層、黏著劑塗布、熱封等二次加工步驟而用於各種目的用途。

#### 【0053】 (膜的用途)

膜因為吸水率低、耐磨耗性優良而可用於食品包裝用膜。又，膜亦適合吹塑成形膜用途。再者，膜可用於在成形品用途中例示的電子零件、電力零件、家庭用品、辦公用品、汽車/車輛相關零件、建材、運動用品等各種用途。

#### 【0054】 <單絲>

本發明的再另一態樣係包含共聚聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物的單絲。單絲的直徑並無特別限定，較佳為 0.5 至 20mm，更佳為 1 至 5mm。單絲可為連續纖維，亦可為短纖維。

#### 【0055】 (單絲的製造方法)

單絲係使用共聚聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物藉由公知的製造方法所得。單絲的製造方法可列舉例如：藉由擠製機等將聚醯胺樹脂的顆粒熔融並從紡絲噴嘴進行擠製，在水、三氯乙烯等冷介質浴中冷卻而藉此製造未延伸絲的方

法。此情況中，紡絲噴嘴的纖維出口到冷介質液面的距離較佳係保持在 10 至 300mm 左右。

【0056】未延伸絲亦可進一步進行延伸及熱固定。此處，延伸較佳為以兩個階段進行的兩段延伸。

兩段延伸的第一段延伸，係在水蒸氣中或熱水中將未延伸絲延伸至 2 至 5 倍，更佳為延伸至 3 至 4 倍。若延伸倍率在此範圍內，有結節強度更加提升的傾向。

【0057】在水蒸氣中延伸的情況，較佳為 95 至 120℃ 的溫度範圍，更佳為 100 至 110℃ 的溫度範圍。水蒸氣的溫度在此溫度範圍的情況，有所得之單絲的結節強度及透明性更加提升的傾向。

【0058】在熱水中延伸的情況，熱水的溫度較佳為 50 至 95℃，更佳為 60 至 90℃。熱水溫度在此範圍內的情況，有所得之單絲的結節強度及透明性更加提升的傾向。

【0059】第二段延伸係在氣體環境中較佳延伸至 1.1 至 2.5 倍，更佳係延伸至 1.2 至 2.5 倍。氣體並無特別限定，可列舉：氮氣、氬氣、氦氣等非活性氣體、空氣等。第二段延伸中的氣體環境溫度較佳為 100 至 300℃，更佳為 120 至 300℃，再佳為 150 至 250℃，特佳為 180 至 250℃。就第二段延伸而言，在上述溫度範圍及延伸倍率的情況中，有所得之單絲的結節強度及透明性更加提升的傾向。

【0060】兩段延伸的單絲較佳係進行熱固定。兩段延伸的單絲可一邊進行 0 至 10% 的鬆弛(relax)處理，一邊在較佳為 120 至 350℃、更佳為 160 至 350℃、

再佳為 160 至 320°C 的氣體環境中進行熱固定。進行熱固定時的氣體環境溫度亦可為 150 至 320°C。此溫度範圍的情況，有結節強度更加提升的傾向。

【0061】 上述兩段延伸及熱固定中，總延伸倍率較佳為 4.0 至 7.0 倍，更佳為 4.5 至 6.5 倍，再佳為 5.5 至 6.0 倍的範圍。

【0062】 (單絲的用途)

單絲因為吸水率低、耐磨耗性優良而可用作漁業、工業用、衣服材料、醫療等用途的纖維、多絲及網等結構體。再者，單絲可用於成形品用途中例示的電子零件、電力零件、家庭用品、辦公用品、汽車/車輛相關零件、建材、運動用品等各種用途。

[實施例]

【0063】 以下藉由實施例及比較例更詳細說明本發明，但本發明不限於此等實施例。

【0064】 [物性測定]

(1) 熔點( $T_m$ )及熔解熱( $\Delta H$ )

使用日立先端科技股份有限公司製 DSC7020 型，在氮氣環境下，以 10°C/分鐘的速度將實施例及比較例的聚醯胺樹脂加熱至 300°C，在該溫度保持 1 分鐘後，以 10°C/分鐘的速度冷卻 30°C，然後再以 10°C/分鐘的速度加熱至 300°C，將此情況中第 2 升溫過程的 DSC 曲線中的吸熱峰之頂溫度作為熔點( $T_m$ )，將對應的熔解熱作為  $\Delta H$ (單位：J/g)。

【0065】 (2) 結晶化溫度( $T_c$ )

使用日立先端科技股份有限公司製 DSC7020 型，在氮氣環境下，以 10°C/分鐘的速度將實施例及比較例的聚醯胺樹脂加熱至 300°C，在該溫度保持 1 分鐘

後，以 10°C/分鐘的速度冷卻至 30°C，將此情況中降溫過程之 DSC 曲線中的發熱峰的頂溫度作為結晶化溫度(Tc)。另外，結晶化溫度(Tc)的測定中，在降溫過程中不存在發熱峰的情況，將結晶化溫度(Tc)的結果記為「n.d.」。

#### 【0066】 (3)各構成單元及生質原料之比例的計算

假設聚醯胺樹脂的原料完全反應，從原料進料量算出實施例及比較例的聚醯胺樹脂中的各構成單元及生質原料的比例。假設聚醯胺樹脂的原料完全反應的情況中，生質原料的比例即為源自生質之原料的進料量(質量)在原料總進料量 100 質量%中的比例。

具體而言，各構成單元及生質原料的比例係以 1,5-五亞甲基二胺的分子量 102.18 中的貢獻度=100.18(=102.18-2.00)g/mol、1,6-六亞甲基二胺的分子量 116.20 中的貢獻度=114.20(=116.20-2.00)g/mol、己二酸的分子量 146.14 中的貢獻度=112.14(=146.14-34.00)g/mol、癸二酸的分子量 202.25 中的貢獻度=168.25(=202.25-34.00)g/mol、12-胺基十二烷酸的分子量 215.34 中的貢獻度=197.34(=215.34-18.00)g/mol、6-胺基己酸的分子量 131.17 中的貢獻度=113.17(=131.17-18.00)g/mol 進行計算。

#### 【0067】 (4)平衡吸水率

使用實施例及比較例的聚醯胺樹脂之細片或顆粒，並使用神藤金屬工業股份有限公司製的熱壓機，以熔點+30°C的溫度預熱 3 分鐘後，以 5MPa 進行熱壓 1 分鐘後，以 30°C、5MPa 冷卻加壓 3 分鐘，製作 20mmx80mmx2mm 的未延伸聚醯胺片。將所得之片材在 80°C 真空乾燥 48 小時，測定質量。之後浸漬於 23°C 的水 800 小時，從其中取出之片材以布輕輕地擦拭而將表面的水分吸除後，測定片材的質量。從浸漬於水中前後的片材質量藉由下式算出平衡吸水率。

平衡吸水率=[(浸漬於水之後的片材質量-浸漬於水之前的片材質量)/浸漬於水之前的片材質量]×100

#### 【0068】 (5)磨耗量

使用實施例及比較例的聚醯胺樹脂之細片或顆粒，使用神藤金屬工業股份有限公司製的熱壓機，以熔點+30℃的溫度預熱 3 分鐘後，以 5MPa 進行熱壓 1 分鐘後，以 30℃、5MPa 冷卻加壓 3 分鐘，製作 45mm×45mm×1mm 的未延伸聚醯胺片兩片，將所得之片材在 80℃ 真空乾燥 48 小時，密封於鋁袋中。將兩片片材之中的一片作為磨耗試驗用樣本，將另一片作為用以修正磨耗試驗中的樣本(乾燥片)之吸水量的吸水量測定用樣本。

首先，將鋁袋開封並測定兩片樣本的質量。將裁切成長度 157mm、寬度 12mm 的 G(石榴石)-50 號的研磨紙貼附於 Suga Test Instruments 股份有限公司製的來回移動平面磨耗試驗機的磨耗輪，以載重 3000g、衝程 30mm、來回 120 次的條件實施磨耗試驗用樣本的磨耗試驗。試驗後，將樣本上因磨耗而產生的樹脂粉擦除後，測定樣本的質量。在與此大致相同的時間點測定吸水量測定用樣本的質量。將磨耗試驗用樣本的磨耗試驗前後的質量差加上吸水量測定用樣本的質量增加量(表觀的吸水量)，並將所得之質量作為磨耗量。

若磨耗量未達 11.5mg，則判斷耐磨耗性優良。

#### 【0069】 (6)附缺口沙丕衝擊強度

使用實施例及比較例的聚醯胺樹脂之細片或顆粒，使用住友重機械工業股份有限公司製射出成形機 SE100D 型，以汽缸溫度 250℃、模具溫度 30℃ 製作沙丕衝擊試驗用聚醯胺試片，立即將其密封於鋁袋中以進行保管。針對將鋁袋拆封而剛取出的試片，使用安田精機製作所製股份有限公司沙丕衝擊試驗機 No.141-

PC，依據 ISO 179/1eA 測定試驗溫度 23°C 及 -40°C 中的沙丕衝擊強度(試片皆為乾燥狀態)。另外，關於表 4 的測定結果之表記，在試片因試驗完全破壞的情況中，對於測定值附註「C」，在未完全破壞的情況中，對於測定值附註「NB」。

#### 【0070】(7)拉伸彈性係數

使用實施例及比較例的聚醯胺樹脂之細片或顆粒，使用神藤金屬工業股份有限公司製熱壓機，以熔點+30°C 的溫度預熱 3 分鐘後，以 5MPa 進行熱壓 1 分鐘後，以 30°C、5MPa 冷卻加壓 3 分鐘，製作 100mm×100mm×0.1mm 的未延伸聚醯胺片。將所得之片材裁切成長度 90mm×寬度 10mm 的短片狀，作為拉伸試驗用樣本。針對拉伸試驗用樣本，依照 ISO 527-1、2 的方法，在 23°C、50%RH 的環境下，以夾頭間距離 50mm、十字頭(crosshead)速度 300mm/min 的條件測定拉伸彈性係數。拉伸彈性係數只要為 500 至 1,000MPa，則判斷為強度與柔軟性的平衡優良。

#### 【0071】[使用原料]

##### (1)尼龍鹽

1,6-六亞甲基二胺與己二酸的等莫耳鹽(尼龍 66 鹽)：旭化成股份有限公司製(源自石化原料，48 質量%水溶液)

##### (2)二胺

1,5-五亞甲基二胺：CJ Research 公司製(源自生質，純度：99.90 質量%)

1,6-六亞甲基二胺：東京化成工業股份有限公司製(源自石化原料，純度：99 質量%)

##### 3)二羧酸

己二酸：旭化成股份有限公司製(源自石化原料，純度：99.8 質量%)

癸二酸：Casda Biomaterials 公司製(源自生質，純度：99.5 質量%)

(4)胺基羧酸

12-胺基十二烷酸：UBE 股份有限公司製(源自石化原料，純度：99.7 質量%)

6-胺基己酸：FUJIFILM Wako Pure Chemical 股份有限公司製(源自石化原料，純度：97.0 質量%)

(5)有機溶劑

2-丙醇：FUJIFILM Wako Pure Chemical 股份有限公司製(純度：99.7 質量%)

乙醇：FUJIFILM Wako Pure Chemical 股份有限公司製(純度：99.5 質量%)

【0072】 [實施例 A]

尼龍 56 鹽的合成

在 700L 反應容器中放入 32.42kg 的己二酸與 273kg 的 2-丙醇，加熱至 40°C 而使己二酸溶解之後，歷時 71 分鐘緩慢添加 22.67kg 的 1,5-五亞甲基二胺。雖然產生中和熱與晶析熱，但在添加中係以控制在 40°C 至 50°C 之範圍內的方式調整溶液溫度。1,5-五亞甲基二胺的添加結束後，在保持 35°C 至 40°C 的狀態下攪拌 30 分鐘之後，將溶液冷卻並保持在 0°C 至 5°C 的狀態下攪拌 2 小時。得到析出的尼龍 56 鹽作為濾出物，之後在 60°C 減壓乾燥 48 小時，得到 54.8kg 的尼龍 56 鹽。

【0073】 實施例 A1

在 1L 的聚合槽中進料 237.5g 的尼龍 56 鹽、12.5g 的 12-胺基十二烷酸及 50.0g 的已排氣之離子交換水，對於聚合槽內進行氮氣取代後，密閉並升溫至 200 °C，然後一邊攪拌一邊將聚合槽內的壓力調整為 1.3MPa，進行聚合 3 小時。將聚合槽內溫度升溫至 280°C，並且歷時 40 分鐘洩壓至大氣壓。洩壓後在 200mL/

分鐘的氮氣流下進行聚合 2 小時後，停止攪拌機並導入氮氣而加壓至 1.0MPa。加壓後將其抽出而成為股線，並且進行顆粒化。將此聚醯胺顆粒於 90°C 減壓乾燥 48 小時，得到實施例 A1 的共聚聚醯胺樹脂。實施例 A1 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量，聚合物中的構成比及物性值顯示於表 1。

又，藉由  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜確認實施例 A1 的共聚聚醯胺樹脂的無規性，結果為無規共聚物。

#### 【0074】 實施例 A2 至 A4

依照表 1 記載變更尼龍 56 鹽及 12-胺基十二烷酸的原料進料量，除此之外，與實施例 A1 相同地得到實施例 A2 至 A4 的共聚聚醯胺樹脂。

#### 【0075】 實施例 A5

在 1L 的聚合槽中進料 150.0g 的尼龍 56 鹽、100.0g 的 12-胺基十二烷酸及 50.0g 的經排氣之離子交換水，對於聚合槽內進行氮氣取代後，密閉並升溫至 200°C，然後一邊攪拌一邊將聚合槽內的壓力調整為 1.3MPa，進行聚合 3 小時。一邊將聚合槽內溫度升溫至 250°C 一邊歷時 40 分鐘洩壓至大氣壓。洩壓後在 200mL/分鐘的氮氣流下進行聚合 2 小時後，停止攪拌機並導入氮氣而加壓至 1.0MPa。加壓後將其抽出而成為股線，並且進行顆粒化。將此聚醯胺顆粒於 90°C 減壓乾燥 48 小時，得到實施例 A5 的共聚聚醯胺樹脂。實施例 A5 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 1。

又，藉由  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜確認實施例 A5 的共聚聚醯胺樹脂的無規性，結果為無規共聚物。

#### 【0076】 實施例 A6 至 A10

依照表 1 記載變更尼龍 56 鹽及 12-胺基十二烷酸的原料進料量，除此之外，與實施例 A5 相同地得到實施例 A6 至 A10 的共聚聚醯胺樹脂。

**【0077】 比較例 A1**

在 1L 的聚合槽中進料 205.0g 的 6-胺基己酸及 93.75g 的尼龍 66 鹽水溶液(48 質量%水溶液)，以與實施例 A5 相同的方法實施聚合並進行顆粒化，得到比較例 A1 的共聚聚醯胺樹脂。比較例 A1 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 1。

**【0078】 比較例 A2**

在 1L 的聚合槽中進料 100.0g 的 6-胺基己酸、150.0g 的尼龍 56 鹽及 50.0g 的已排氣之離子交換水，以與實施例 A5 相同的方法實施聚合並進行顆粒化，得到比較例 A2 的共聚聚醯胺樹脂。比較例 A2 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 1。

**【0079】 比較例 A3**

在 1L 的聚合槽中進料 250.0g 的尼龍 56 鹽及 50.0g 的已排氣之離子交換水，以與實施例 A1 相同的方法實施聚合並進行顆粒化，得到比較例 A3 的均聚醯胺樹脂。比較例 A3 的均聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 1。

**【0080】 比較例 A4**

在 1L 的聚合槽中進料 250.0g 的 12-胺基十二烷酸及 50.0g 的已排氣之離子交換水，以與實施例 A5 相同的方法實施聚合並進行顆粒化，得到比較例 A4 的均聚醯胺樹脂。比較例 A4 的均聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 1。

**【0081】 比較例 A5**

將比較例 A3 的均聚醯胺樹脂 60 質量份及比較例 A4 的均聚醯胺樹脂 40 質量份混合，得到比較例 A5 的顆粒混合物。比較例 A5 之聚合物中的構成比及物性值顯示於表 1。此外由於比較例 A5 為顆粒混合物，因此表 1 的原料進料量的欄位中並未記載。

**【0082】** 表 1 中顯示實施例 A1 至 A10 及比較例 A1 至 A5 的各構成單元之聚合物中的構成比(從原料進料量按質量基準算出)、所得之共聚聚醯胺樹脂的 DSC 測定資料及生質原料的比例。表 1 中，n.d.表示未檢測到結晶化溫度的峰。

【0083】 [表 1]

|              | 實施例A1 | 實施例A2 | 實施例A3 | 實施例A4 | 實施例A5 | 實施例A6 | 實施例A7 | 實施例A8 | 實施例A9 | 實施例A10 | 比較例A1 | 比較例A2 | 比較例A3 | 比較例A4 | 比較例A5 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 尼龍56量/g      | 237.5 | 225.0 | 200.0 | 175.0 | 150.0 | 125.0 | 100.0 | 75.0  | 50.0  | 25.0   | -     | 150.0 | 250.0 | -     | -     |
| 尼龍66量/g      | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | 45.0  | -     | -     | -     | -     |
| 1,2-癸基十二烷酸/g | 12.5  | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 | 125.0 | 150.0 | 175.0 | 200.0 | 225.0  | -     | -     | -     | 250.0 | -     |
| 6-癸基己酸/g     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | 205.0 | 100.0 | -     | -     | -     |
| 合計/g         | 250.0 | 250.0 | 250.0 | 250.0 | 250.0 | 250.0 | 250.0 | 250.0 | 250.0 | 250.0  | 250.0 | 250.0 | 250.0 | 250.0 | -     |
| 構成單位56/質量%   | 95    | 89    | 79    | 69    | 58    | 48    | 38    | 29    | 19    | 9      | -     | 60    | 100   | -     | 60    |
| 構成單位66/質量%   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | 18    | -     | -     | -     | -     |
| 構成單位12/質量%   | 5     | 11    | 21    | 31    | 42    | 52    | 62    | 71    | 81    | 91     | -     | -     | -     | 100   | 40    |
| 構成單位6/質量%    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | 82    | 40    | -     | -     | -     |
| 合計/質量%       | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100    | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 熔點 (Tm) °C   | 248   | 243   | 218   | 204   | 192   | 163   | 190   | 135   | 157   | 163    | 192   | 193   | 254   | 179   | 253   |
| 結晶化溫度(Tc) °C | 199   | 193   | 175   | 158   | 126   | 115   | 127   | n.d.  | 127   | 128    | 150   | 144   | 214   | 151   | 212   |
| 溶解熱(ΔH) J/g  | 50    | 36    | 28    | 17    | 19    | 27    | 7     | 32    | 26    | 27     | 32    | 29    | 63    | 47    | 52    |
| 生質原料之比例 %    | 45    | 42    | 37    | 32    | 28    | 23    | 18    | 13    | 9     | 4      | 0     | 28    | 47    | 0     | 28    |

【0084】 針對實施例 A2 以及比較例 A1 及 A3 的聚醯胺樹脂而言，平衡吸水率及磨耗量的資料顯示於表 2。相同地，針對實施例 A5 及 A8 以及比較例 A2、A4 及 A5 的聚醯胺樹脂而言，平衡吸水率及磨耗量的資料顯示於表 3。

【0085】 [表 2]

|        | 構成單元          | 平衡吸水率/23℃浸漬<br>(%) | 磨耗量<br>(mg) |
|--------|---------------|--------------------|-------------|
| 實施例 A2 | PA56/12=89/11 | 13.0               | 11.2        |
| 比較例 A1 | PA6/66=82/18  | 13.8               | 12.4        |
| 比較例 A3 | PA56 均        | 13.7               | 12.0        |

【0086】 [表 3]

|        | 構成單元                         | 平衡吸水率/23℃浸漬<br>(%) | 磨耗量<br>(mg) |
|--------|------------------------------|--------------------|-------------|
| 實施例 A5 | PA56/12=58/42                | 6.8                | 10.8        |
| 實施例 A8 | PA56/12=29/71                | 4.3                | 11.3        |
| 比較例 A2 | PA56/6=60/40                 | 8.2                | 12.1        |
| 比較例 A4 | PA12 均                       | 1.2                | 12.2        |
| 比較例 A5 | PA56 均/PA12 均<br>=60/40 的混合物 | 7.5                | 14.6        |

【0087】 由表 2 得知，包含源自五亞甲基二胺與己二酸之等莫耳量反應物的構成單元 A1 以及源自 12-胺基十二烷酸的構成單元 B 的實施例 A2，其平衡吸水率低低於比較例 A1 及 A3。相同地，從表 3 得知，實施例 A5 及 A8 其平衡

吸水率低於比較例 A2 及 A5。又，從表 2 及 3 得知，實施例 A2、A5 及 A8 其磨耗量皆小於 11.5mg，其耐磨耗性皆優於比較例 A1 至 A5。

尤其從實施例 A5 與比較例 A5 的比較得知，包含構成單元 A1 及構成單元 B 的實施例 A5 之共聚聚醯胺樹脂，相較於以使由構成單元 A1 構成的均聚醯胺樹脂及由構成單元 B 構成的均聚醯胺成為相同組成的方式混合的比較例 A5，其平衡吸水率及耐磨耗性明顯更為優良。

【0088】針對實施例 A5 及比較例 A1 的共聚聚醯胺樹脂而言，平衡吸水率、磨耗量及沙丕衝擊強度的資料顯示於表 4。

[表 4]

|        | 構成單元          | 平衡吸水率/23℃浸漬<br>(%) | 磨耗量<br>(mg) | 沙丕衝擊強度(kJ/m <sup>2</sup> ) |      |
|--------|---------------|--------------------|-------------|----------------------------|------|
|        |               |                    |             | 23℃                        | -40℃ |
| 實施例 A5 | PA56/12=58/42 | 6.8                | 10.8        | 10C                        | 12C  |
| 比較例 A1 | PA6/66=82/18  | 13.8               | 12.4        | 6C                         | 5C   |

【0089】從表 4 得知，包含源自五亞甲基二胺與己二酸的等莫耳量反應物的構成單元 A1 以及源自 12-胺基十二烷酸的構成單元 B 的實施例 A5，相較於比較例 A1，其吸水率低，耐磨耗性及耐衝擊強度優良，且生質比例高。

【0090】[實施例 B]

尼龍 510 鹽的合成

在 700L 反應容器中放入 24.27kg 的癸二酸與 184kg 的 2-丙醇，加熱至 40℃而使癸二酸溶解之後，歷時 65 分鐘緩慢添加 12.27kg 的 1,5-五亞甲基二胺。雖會產生中和熱與晶析熱，但在添加中係以控制在 40℃至 50℃之範圍內的方式調

整溶液溫度。1,5-五亞甲基二胺的添加結束後，在保持 35°C 至 40°C 的狀態下攪拌 30 分鐘之後，將溶液冷卻並保持在 0°C 至 5°C 的狀態下攪拌 2 小時。得到析出之尼龍 510 鹽以作為濾出物，之後在 60°C 減壓乾燥 48 小時，得到 36.3kg 的尼龍 510 鹽。

#### 【0091】 尼龍 66 鹽的合成

在 3L 可分離式燒瓶中放入 250.0g 的己二酸與 1900ml 的乙醇，加熱至 40°C 使己二酸溶解。在 500mL 燒杯中放入 198.8g 的 1,6-六亞甲基二胺與 200ml 的乙醇，進行攪拌而得到均勻溶液。歷時 90 分鐘將燒杯中的 1,6-六亞甲基二胺溶液緩慢添加至可分離式燒瓶中的己二酸溶液。雖產生中和熱與晶析熱，但在添加中係以控制在 40°C 至 50°C 之範圍內的方式調整溶液溫度。1,6-六亞甲基二胺溶液的添加結束後，在保持 35°C 至 40°C 的狀態下攪拌 30 分鐘之後，將溶液冷卻並保持在 0°C 至 5°C 的狀態下攪拌 2 小時。得到析出的尼龍 66 鹽以作為濾出物，之後在 60°C 減壓乾燥 15 小時，得到 442.3g 的尼龍 66 鹽。

#### 【0092】 實施例 B1

在 50cc 的高壓釜中進料 6.65g 的尼龍 510 鹽、0.35g 的 12-胺基十二烷酸及 1.4g 的已排氣之離子交換水，對於高壓釜內進行氮氣取代後將其密閉，浸漬於 200°C 的油浴，在壓力 0.5MPa 的狀態下，不攪拌而進行加壓聚合 200 分鐘，得到預聚物。將所得之預聚物移至玻璃試管，將玻璃試管浸漬於溫度 250°C 的油浴，一邊攪拌一邊在 50mL/分的氮氣流下進行聚合 190 分鐘，得到聚醯胺樹脂。將所得之樹脂裁切成 3 至 5mm 見方，於 90°C 減壓乾燥 48 小時，得到實施例 B1 的共聚聚醯胺樹脂的細片。實施例 B1 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 5。

又，藉由  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜確認實施例 B1 的共聚聚醯胺樹脂的無規性，結果為無規共聚物。

#### 【0093】 實施例 B2

在 1L 的聚合槽中進料 225.0g 的尼龍 510 鹽、25.0g 的 12-胺基十二烷酸及 50.0g 的經排氣之離子交換水，對於聚合槽內進行氫氣取代後將其密閉並升溫至  $200^{\circ}\text{C}$ ，然後一邊攪拌一邊將聚合槽內的壓力調整為 1.3MPa，進行聚合 3 小時。一邊將聚合槽內溫度升溫至  $250^{\circ}\text{C}$  一邊歷時 40 分鐘洩壓至大氣壓。洩壓後在 200mL/分鐘的氫氣流下聚合 100 分鐘後，停止攪拌機並導入氫氣而加壓至 1.0MPa。加壓後將其抽出而成為股線，並且進行顆粒化。將此聚醯胺顆粒於  $90^{\circ}\text{C}$  減壓乾燥 48 小時，得到實施例 B2 的共聚聚醯胺樹脂。實施例 B2 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 5。

又，藉由  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜確認實施例 B2 的共聚聚醯胺樹脂的無規性，結果為無規共聚物。

#### 【0094】 實施例 B3、B4、B6、B7 及 B8

依照表 5 記載變更尼龍 510 鹽及 12-胺基十二烷酸的原料進料量，除此之外，與實施例 B1 相同地得到實施例 B3、B4、B6、B7 及 B8 的共聚聚醯胺樹脂。

#### 【0095】 實施例 B5、B9 及 B10

依照表 5 變更尼龍 510 鹽及 12-胺基十二烷酸的原料進料量，除此之外，與實施例 B2 相同地得到實施例 B5、B9 及 B10 的共聚聚醯胺樹脂。

#### 【0096】 比較例 B1

在 1L 的聚合槽中進料 150.0g 的尼龍 510 鹽、100.0g 的 6-胺基己酸及 50.0g 的已排氣之離子交換水，以與實施例 B2 相同的方法實施聚合並進行顆粒化，得

到比較例 B1 的共聚聚醯胺樹脂。比較例 B1 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 5。

**【0097】 比較例 B2**

在 1L 的聚合槽中進料 225.0g 的尼龍 66 鹽、25.0g 的 12-胺基十二烷酸及 50.0g 的經排氣之離子交換水，對於聚合槽內進行氮氣取代後將其密閉並升溫至 200°C，然後一邊攪拌一邊將聚合槽內的壓力調整為 1.3MPa，進行聚合 3 小時。將聚合槽內溫度升溫至 280°C，並且歷時 40 分鐘洩壓至大氣壓。洩壓後在 200mL/分鐘的氮氣流下進行聚合 100 分鐘後，停止攪拌機並導入氮氣而加壓至 1.0MPa。加壓後將其抽出而成為股線，並且進行顆粒化。將此聚醯胺顆粒於 90°C 減壓乾燥 48 小時，得到比較例 B2 的共聚聚醯胺樹脂。比較例 B2 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 5。

**【0098】 參考例 B3**

在 1L 的聚合槽中進料 150.0g 的尼龍 66 鹽、100.0g 的 12-胺基十二烷酸及 50.0g 的已排氣之離子交換水，以與實施例 B2 相同的方法實施聚合並進行顆粒化，得到參考例 B3 的共聚聚醯胺樹脂。參考例 B3 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 5。

**【0099】 比較例 B4**

在 1L 的聚合槽中進料 205.0g 的 6-胺基己酸、45.0g 的 12-胺基十二烷酸及 50.0g 的已排氣之離子交換水，以與實施例 B2 相同的方法實施聚合並進行顆粒化，得到比較例 B4 的共聚聚醯胺樹脂。比較例 B4 的共聚聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 5。

**【0100】 比較例 B5**

在 1L 的聚合槽中進料 250.0g 的 12-胺基十二烷酸及 50.0g 的已排氣之離子交換水，以與實施例 B2 相同的方法實施聚合並進行顆粒化，得到比較例 B5 的均聚醯胺樹脂。比較例 B5 的均聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 5。

**【0101】 比較例 B6**

在 1L 的聚合槽中進料 250.0g 的尼龍 510 鹽及 50.0g 的已排氣之離子交換水，以與實施例 B2 相同的方法實施聚合並進行顆粒化，得到比較例 B6 的均聚醯胺樹脂。比較例 B6 的均聚醯胺樹脂之原料進料量、聚合物中的構成比及物性值顯示於表 5。

**【0102】** 表 5 顯示實施例 B1 至 B10、比較例 B1、B2 及 B4 至 B6 以及參考例 B3 的各構成單元之聚合物中的構成比(從原料進料量按質量基準算出)、所得之聚醯胺樹脂的 DSC 測定資料及生質原料的比例。表 5 中，n.d.表示未檢測到結晶化溫度的峰。

【0103】 [表 5]

|               | 實施例B1   |       |       |       |       |       |       |       |       |        | 比較例B5   |       |
|---------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|-------|
|               | 實施例B1   | 實施例B2 | 實施例B3 | 實施例B4 | 實施例B5 | 實施例B6 | 實施例B7 | 實施例B8 | 實施例B9 | 實施例B10 | 比較例B1   | 比較例B5 |
| 構成單元          | PA510/6 |       |       |       |       |       |       |       |       |        | PA510/6 | PA510 |
| 尼龍510鹽/g      | 6.65    | 225.0 | 5.6   | 4.9   | 150.0 | 3.5   | 2.8   | 1.4   | 25.0  | 75.0   | 150.0   | 250.0 |
| 尼龍66鹽/g       | -       | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -       | -     |
| 12-胺基十二烷酸/g   | 0.35    | 25.0  | 1.4   | 2.1   | 100.0 | 3.5   | 4.2   | 5.6   | 225.0 | 175.0  | -       | -     |
| 6-胺基己酸/g      | -       | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | 100.0   | -     |
| 構成單元510/質量%   | 95      | 90    | 79    | 69    | 59    | 49    | 39    | 19    | 10    | 29     | 61      | 100   |
| 構成單元66/質量%    | -       | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -       | -     |
| 構成單元12/質量%    | 5       | 10    | 21    | 31    | 41    | 51    | 61    | 81    | 90    | 71     | 19      | -     |
| 構成單元6/質量%     | -       | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | 81      | -     |
| 合計/質量%        | 100     | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100    | 100     | 100   |
| 熔點 (m) °C     | 211     | 207   | 195   | 168   | 153   | 134   | 125   | 152   | 167   | 144    | 163     | 179   |
| 結晶化溫度 (°C) °C | 162     | 151   | 140   | 125   | 102   | n.d.  | n.d.  | 107   | 127   | 71     | 112     | 151   |
| 溶解熱 (ΔH) J/g  | 46      | 38    | 31    | 32    | 28    | 23    | 22    | 32    | 32    | 37     | 32      | 47    |
| 生成原料之比例 %     | 95      | 90    | 79    | 69    | 59    | 49    | 39    | 19    | 10    | 29     | 61      | 100   |

【0104】 針對實施例 B2、B5、B9 及 B10 以及比較例 B1、B2 及 B4 至 B6 以及參考例 B3 的聚醯胺樹脂而言，平衡吸水率、磨耗量及拉伸彈性係數的資料顯示於表 6。

【0105】 [表 6]

|         | 構成單元             | 平衡吸水率<br>(%) | 磨耗量<br>(mg) | 拉伸彈性率<br>(MPa) |
|---------|------------------|--------------|-------------|----------------|
| 實施例B 2  | PA510/12 (90/10) | 4.6          | 10.6        | 859            |
| 實施例B 5  | PA510/12 (59/41) | 3.7          | 10.1        | 523            |
| 實施例B 9  | PA510/12 (10/90) | 2.1          | 10.8        | 797            |
| 實施例B 10 | PA510/12 (29/71) | 2.7          | 11.4        | 612            |
| 比較例B 1  | PA510/6 (61/39)  | 8.3          | 11.5        | 498            |
| 比較例B 2  | PA66/12 (89/11)  | 8.1          | 11.7        | 1089           |
| 參考例B 3  | PA66/12 (59/41)  | 5.9          | 10.8        | 748            |
| 比較例B 4  | PA6/12 (81/19)   | 8.6          | 11.8        | 643            |
| 比較例B 5  | PA12             | 1.2          | 12.2        | 1624           |
| 比較例B 6  | PA510            | 4.4          | 11.9        | 1019           |

【0106】 從表 5 及 6 得知，包含源自五亞甲基二胺與癸二酸的等莫耳量反應物之構成單元 A2 及源自 12-胺基十二烷酸之構成單元 B 的實施例 B2、B5、B9 及 B10 的共聚聚醯胺樹脂，平衡吸水率低、耐磨耗性及拉伸彈性係數優良，且生質比例高。

【0107】 包含前述構成單元 A2 及源自 6-胺基己酸之構成單元的比較例 B1，平衡吸水率高，耐磨耗性不佳，拉伸彈性係數亦在合格基準的範圍之外。

包含與構成單元 A 不同的源自尼龍 66 鹽之構成單元及源自 12-胺基十二烷酸之構成單元的比較例 B2，平衡吸水率高，耐磨耗性不佳，拉伸彈性係數亦在合格基準的範圍外。又，由與比較例 B2 相同的構成單元構成並改變構成單元之組成比例的參考例 B3，耐磨耗性與拉伸彈性係數雖在合格範圍內，但平衡吸水

率高於實施例 B2、B5、B9 及 B10。包含源自 6-胺基己酸之構成單元及源自 12-胺基十二烷酸之構成單元的比較例 B4，平衡吸水率高，耐磨耗性不佳。僅包含構成單元 B 的比較例 B5，平衡吸水率雖優良，但耐磨耗性不佳，拉伸彈性係數大幅超過合格基準的上限，柔軟性不佳。又，比較例 B2、B4 及 B5 以及參考例 B3 的聚醯胺樹脂未使用生質原料，無助於建構永續社會。

僅包含構成單元 A 的比較例 B6，耐磨耗性不佳，拉伸彈性係數亦在合格基準的範圍外。

[產業上的可利用性]

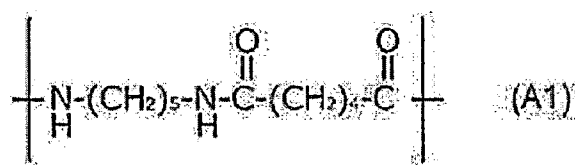
【0108】本發明的共聚聚醯胺樹脂可適用於以各種成形法所得之成形品、食品包裝用膜等用途。共聚聚醯胺樹脂有助於達成 SDGs(Sustainable Development Goals)的 Goal 12 等。

## 【發明申請專利範圍】

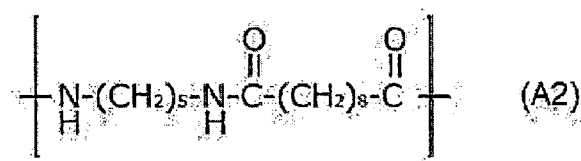
【請求項1】 一種共聚聚醯胺樹脂，其包含構成單元 A 及構成單元 B；

該構成單元 A 係選自由構成單元 A1 及構成單元 A2 組成之群組；

該構成單元 A1 係源自下式(A1)所示之五亞甲基二胺與己二酸的等莫耳量反應物：



該構成單元 A2 係選自下式(A2)所示之五亞甲基二胺與癸二酸的等莫耳量反應物：



該構成單元 B 係源自選自 10-胺基癸酸、11-胺基十一烷酸及 12-胺基十二烷酸中的至少一種胺基羧酸、及/或選自十內醯胺、十一內醯胺及十二內醯胺中的至少一種內醯胺。

【請求項2】 如請求項 1 所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 B 為源自 12-胺基十二烷酸及/或十二內醯胺的單元。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，共聚聚醯胺樹脂中的生質原料之比例按質量基準計為 3%以上。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A1，構成單元 A1/構成單元 B 的質量比為 95/5 至 9/91。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A2，構成單元 A2/構成單元 B 的質量比為 97/3 至 7/93。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A1，其由 DSC 測定之前述共聚聚醯胺樹脂的熔點為 130 至 250°C。

【請求項7】 如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A2，其由 DSC 測定之前述共聚聚醯胺樹脂的熔點為 100 至 250°C。

【請求項8】 如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂，其中，構成單元 A 為構成單元 A1，其由 DSC 測定之前述共聚聚醯胺樹脂的結晶化溫度為 110 至 200°C。

【請求項9】 一種聚醯胺樹脂組成物，其包含如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂。

【請求項10】 一種成形品，其包含如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂。

【請求項11】 一種膜，其包含如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂。

【請求項12】 一種單絲，其包含如請求項 1 或 2 所述之共聚聚醯胺樹脂。