

205559

申請日期	80. 9. 17
案 號	80107356
類 別	C084 69/26

公 告 本

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型 專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

一、發明 名稱	中 文	新穎聚醯胺及其製法
	英 文	NOVEL POLYAMIDE AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF
二、發明 人	姓 名	1. 三 谷 誠 2. 高 田 敏 正
	籍 貫 (國籍)	1. 日 本 2. 日 本
	住、居所	1. 山 口 縣 玖 珂 郡 和 木 町 和 木 6-1-2 三 井 石 油 化 學 工 業 株 式 會 社 內 2. 山 口 縣 玖 珂 郡 和 木 町 和 木 6-1-2 三 井 石 油 化 學 工 業 株 式 會 社 內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日 商 ・ 三 井 石 油 化 學 工 業 股 份 有 限 公 司 三 井 石 油 化 學 工 業 株 式 會 社
	籍 貫 (國籍)	日 本
	住、居所 (事務所)	東 京 都 千 代 田 區 霞 方 關 三 丁 目 2 番 5 號
	代表人 姓 名	竹 林 省 吾

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

本發明係關於一種新穎聚醯胺及其製法。更明確地說，係關於一種具有優良透明度與抗熱性的新穎聚醯及其製法。

我們知道聚醯胺具有優良的強韌性，耐熱性，自潤滑性，振動吸收性以及耐油性，以及優良的可加工性。這類聚醯胺的實例包括脂族聚醯胺如尼龍6，尼龍66，尼龍610，尼龍12等，聚(p-次苯基對醯醯胺)，這是一種由對醯酸與六次甲基二胺得到的一種芳香族聚醯胺，等等。這些聚醯胺一般都是結晶性的。

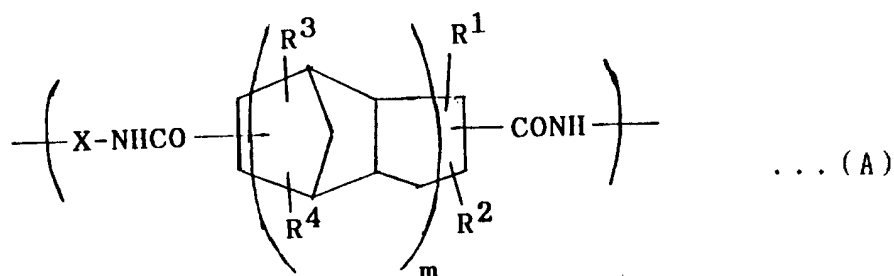
這樣的結晶性聚醯胺廣泛使用於工程塑膠，纖維，等等。然而，上述的結晶性聚醯胺的問題在於它們的透明度較差而且由於它們的高成型收縮因素與高吸水性使得成型體幾乎沒有成型穩定性。

為克服上述問題，已經有許多關於具有良好透明度的非結晶性聚醯胺的研究正在進行中。

日本專利申請案第2115/1974號揭示一種由做為酸成份的對醯酸與做為二胺成份的2,2,4-與2,4,4-三甲基六次甲基二胺得到的聚醯胺。

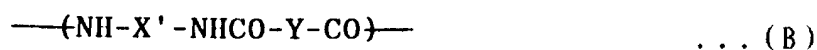
日本公開(Laid-Open)專利申請案第56720/1983號揭示一種具有下列化學式(A)之重覆單元的熱塑性聚醯胺樹脂，

五、發明說明 (>)



其中 X 是以去除胺基之脂族，脂環族或芳香族二胺的殘基， R^1 ， R^2 ， R^3 與 R^4 各為氫或具有 1 到 3 個碳原子的烷基，而 m 是 1 或 2。

日本公開專利申請案 91122/1990 揭示一種熱塑性共聚醯胺樹脂，它包括 5 到 95 莫耳百分比之具有上述化學式 (A) 的重覆單元以及 95 到 5 莫耳百分比具有下列化學式 (B) 之重覆單元，



其中 X' 與 Y 各為一種二架有機官能基，而且這種樹脂的數目平均分子量在 5,000 到 300,000 的範圍間。

然而，就這些揭示於上述先前技藝中非結晶性聚醯胺而言，仍然留有進一步在如透明度，耐熱性，耐藥品性，吸水性，以及在製成品時之成型穩定性與成型性改良的空間。

本發明的目的之一在於提供一種新穎聚醯胺。

本發明的另一項目的在於提供一種具有優良透明度與耐熱性的新穎聚醯胺。

本發明的再另一目的是提供一種具有優良透明性與耐

五、發明說明 (3)

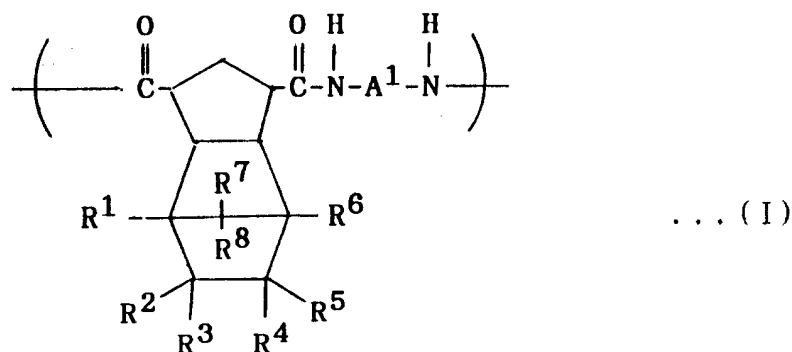
熱性同時具有優良之機械強度的新穎共聚醯胺。

本發明更另一個目的是提供一種具有優良透明度，耐熱性與機械強度同時有優良耐藥品性與耐沸水性的新穎共聚醯胺。

此外，本發明的另一個目的在於提供一種生產具有上述優良性質之新穎聚醯胺的方法。

本發明的以上與其它目的以及其優點將會經由下列描述而更加清楚。

根據本發明，上述目的以及本發明的優點首先經由具有下列化學式 (I) 之重覆單元的聚醯胺達成，



其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 與 R^8 各自為一氫原子，鹵素原子，羥基或可含有一雜原子或鹵素原子之碳骨架原子團，而且 A^1 是一個二價碳氫基。

圖 1 顯示 3,5-三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷二羧酸 (文中以下縮寫為 TCDA) 之紅外線吸收光譜。

圖 2 是 TCDA 的 1H -NMR 光譜圖。

圖 3 是 TCDA 的 ^{13}C -NMR 光譜圖。

五、發明說明 (4)

圖 4 是 TCDA 與六次甲基二胺進行縮聚作用得到之本發明聚醯胺的紅外線光譜圖。

本發明聚醯胺的特點在於它具有化學式 (I) 的重覆單元。

化學式 (I) 中， R^1 到 R^8 各自為氫原子，鹵素原子，羥基或含有雜原子或鹵素原子的碳骨架原子團。

鹵素原子的實例最好是氟、氯、溴與碘原子。

可包含雜原子或鹵素原子的碳骨架原子團之中，雜原子的實例為氧、氮與硫原子，鹵素原子的實例如上所述。

上述碳骨架官能基的實例為既沒有雜原子也沒有鹵素原子的官能基如烷基與芳香基；含雜原子的官能基如烷氧基，烷氧羰基，烯基與 $-CN$ 基；含鹵素原子的官能基如過氟烷基。

至於上述烷基，最好是含有 1 到 30 個碳原子，而且含 1 到 20 個碳原子更好。

這些烷基可以是線性或分叉的。特殊實例為甲基、乙基、丙基、正丁基、特丁基、正戊基、正己基、環己基、正癸基與十八烷基，等等。

至於上述芳香烴基，以含有 6 到 20 個碳原子較好，且含 6 到 12 個碳原子更好。這些芳香烴基可以有取代基如烷基、鹵原子、 $-CN$ 基、 $-NO_2$ 基、羥基、烷氧基，等等。

芳香烴基的特殊實例為苯基、甲苯基、二甲苯基、某

五、發明說明 (5)

基、苯甲基、苄基、茴香醛基等。

至於上述甲氧基、最好具有1到20個碳原子，有1到10個碳原子更好。這些烷氧基可為直鍊或支鍊。烷氧基的特殊實例為甲氧基、乙氧基、丙氧基、特丁氧基等等。

至於上述烷氧羰基，最好具有1到20個碳原子。烷氧羰基的實例為甲氧羰基、乙氧羰基、特丁氧羰基。

至於上述過氟烷基，最好具有1到10個碳原子。過氟烷基的實例為過氟甲基、過氟乙基、過氟丙基、過氟丁基、過氟己基等等。

上述化學式(I)中， A^1 是一二價羥基。該二價羥基最好選自於二價脂肪族，脂環族及芳香羥基。

二價脂肪羥基的實例為直鍊或支鍊的羥基，而且最好具有1到25個碳原子，4到8個碳原子更好。

二價脂環羥基的實例以具有3到25個碳原子環較佳，最好是3到15個碳原子環份子。

二價芳香羥基的實例以含6到25個碳原子環份子較佳，而且含6到20個碳原子環份子更好。

上述脂環與芳香羥基可以具有一個取代基，特別是一個烷基。

上述化學式(I)中，二羥基與位於上述二羰基之間並具有 R^1 到 R^8 官能基的脂環基是衍生自以下將要敘述的一種二羧酸成份。而且兩個氨基以及二價羥基(A^1)衍生自以下將要敘述的一種二胺成份。

五、發明說明 (b)

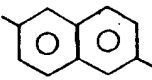
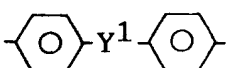
因此，化學式 (I) 重覆單元的特殊實例會經由以下將要描述的二羧酸成份與二胺成份而更加明顯。

本發明聚醯胺具有化學式 (I) 的重覆單元。這種聚醯胺主要可能包含化學式 (I) 重覆單元或者可以完全化學式 (I) 的重覆單元組成。

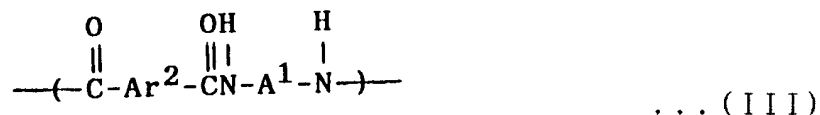
本發明聚醯胺具有良好的透明度，耐熱性與耐藥品性。

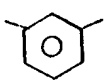
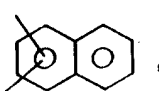
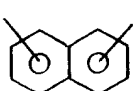
本發明聚醯胺可以包含其它重覆單元，這類 "其它重覆單元" 的實例最好是具有化學式 (II) 的重覆單元。

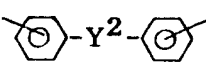


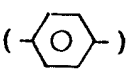
其中 Ar^1 是選自 ,  與 

的二價芳香基，其中 Y^1 是 $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{O}-$ ， $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{CO}-$ ，且 A^1 是二價烴基，以及具有化學式 (III) 重覆單元。

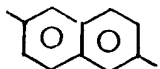
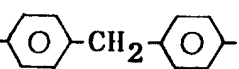
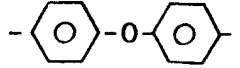
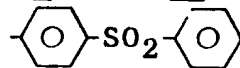
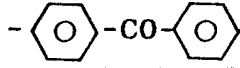


其中 Ar^2 是選自於 , , 

(不包括 2,6-次苯基) 與  (不包括 4,4'-型) 的二價芳香基，其中 Y^2 是 $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{O}-$ ， $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{CO}-$ ，且 A^1 是二價烴基。

上述化學式 (II) 中， Ar^1 是選自於 p-次苯基 ()，

五、發明說明 (7)

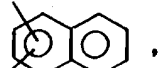
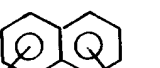
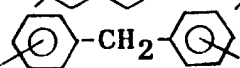
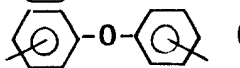
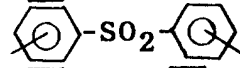
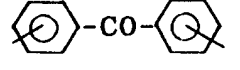
， 2,6-次苯基 ()，  ($Y^1 = -CH_2-$)，
 ($Y^1 = -O-$)，  ($Y^1 = -SO_2-$)與
 ($Y^1 = -CO-$)。

的二價芳香基 (文中以下有時候稱為 "二價第一芳香基")

。上述化學式 (II)， A^2 是二價烴基，而且，它特別是選自於關於化學式 (I) 所敘述的那些實例中。

上述化學式 (II) 中， $-CO-Ar^1-CO-$ 部份衍生自一種一項將要敘述的二羧酸成份，而 $-NH-A^1-NH-$ 部份衍生自以下將要敘述的一種二胺成份。

因此，化學式 (II) 重覆單元的特殊實例會經由以下敘述的二羧酸成份與二胺成份而更為明顯。

上述化學式 (III) 中， Ar^2 是一種選自於包括 m-次苯基
，  (不包含 2,6-次苯基)，
 ($Y^2 = -CH_2-$ ， 不包含 4,4'-型)，
 ($Y^2 = -O-$ ， 不包含 4,4'-型)，
 ($Y^2 = -SO_2-$ ， 不包含 4,4'-型) 與
 ($Y^2 = -CO-$ ， 不包含 4,4'-型) 的二價
 芳香基 (文中以下稱為 "二價第二芳香基")

化學式 (III) 中的 A^1 是一種二價烴基，且其特殊實例為化學式 (I) 中關於 A^1 所指定者。

化學式 (III) 中， $-CO-Ar^2-CO-$ 部分衍生自一種以下會說明的二羧酸成份，且 $-NH-A^1-NH-$ 部份衍生自一種以

五、發明說明(8)

下會說明的二胺成份。

因此，化學式(III)重覆單元的特殊實例會經由以下將要說明的二羧酸成份與二胺成份而更加清楚。

具有化學式(II)重覆單元的本發明聚醯胺最好主要包括(I)重覆單元與化學式(II)重覆單元。而且，以這兩種重覆單元的全部份量為基準，化學式(I)重覆單元的份量最好是99到40莫耳百分比，80到40莫耳百分比更好，化學式(II)重覆單元的份量最好是1到60莫耳百分比，20到60莫耳百分比更好。

具有化學式(II)重覆單元的本發明聚醯胺之中，特別受到歡迎的是基本上由化學式(II)重覆單元與化學式(I)重覆單元組成的聚醯胺。

具有化學式(II)重覆單元的本發明聚醯胺具有優良的透明度，耐熱性與耐藥品性，而且，同時有耐沸水性與機械強度如撓曲強度與耐沖擊性。

具有化學式(III)重覆單元的本發明聚醯胺最好主要是由化學式(I)重覆單元與化學式(III)重覆單元所組成。而且，以這兩種重覆單元的全部份量為基準，化學式(I)重覆單元的份量最好是99到1莫耳百分比，80到30莫耳百分比更好，而化學式(III)重覆單元的份量最好是1到99莫耳百分比，20到70莫耳百分比更好。

上述具有化學式(III)重覆單元的本發明聚醯胺，以全部重覆單元為準，另外還能包含少於50莫耳百分比之

五、發明說明 (9)

化學式 (II) 重覆單元，或者它可以實際上由化學式 (I) 重覆單元與化學式 (III) 重覆單元組成。

上述具有化學式 (III) 重覆單元的本發明聚醯胺具有良好的透明度，耐熱性與耐化學式，此外，它具有良好的機械強度

本發明的任何聚醯胺其在 30℃ 的濃縮硫酸中量測的特性黏度 $[\eta]$ 以在 0.4 到 4.0 dl/g 較佳，0.6 到 3.0 dl/g 更佳，0.6 到 2.0 dl/g 最佳。

上述本發明聚醯胺的玻璃移轉溫度在 50 到 300℃，而以 100 到 250℃ 最好。

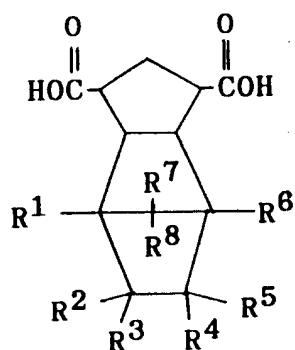
本發明聚醯胺中，三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ 癸烷結構在 3-與 5-位置有化學鍵以結合化學式 (I) 重覆單元。因此，本發明聚醯胺的結構中三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ 癸烷結構會投影出聚醯胺鍊。由於這種結構，本發明聚醯胺是不定型或低度結晶型的，而且結晶度常不超過 5%，而以不超過 3% 較好，不超過 1% 更好。

本發明聚醯胺有良好的透明度。這主要的事實在於以 ASTM-D-1003 測量透光度時其範圍在 80 到 95%。

本發明聚醯胺的特徵在於它的透明度幾乎不會因為進行退火處理或化學處理而減弱。

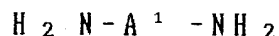
本發明聚醯胺基本上是由包含化學式 (a)-1 脂環二羧酸，

五、發明說明 (10)



... (a)-1

其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 與 R^8 的定義與化學式 (I) 相同，以及一種化學式 (b)-1 的二胺進行縮聚反應而生產，

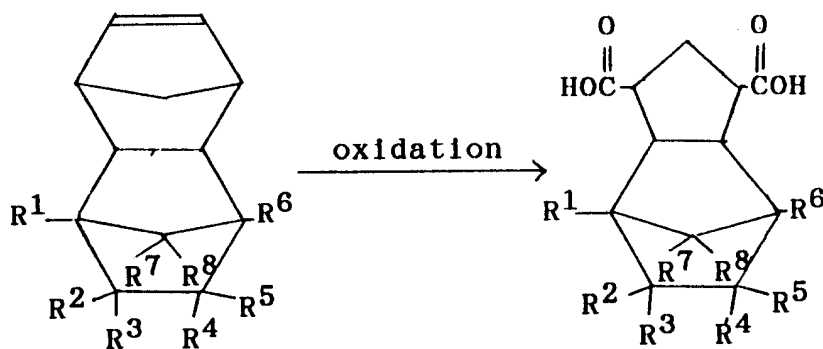


... (b)-1

其中 A^1 定義如化學式 (I) 中。

化學式 (a)-1 的脂環二羧酸可以經由氧化對應的環烯同時將其開鍊而生產。

例如，四環 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二烯或其衍生物是以一種氧化劑如過錳酸鉀，以臭氧或在金屬觸媒的存在下以氧加以氧化而在雙鍵部份加以裂解，然後這個部份的碳原子再進一步氧化，如此 3,5-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ 癸烷二羧酸或其衍生物可以形成。



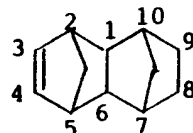
... (a)-1

五、發明說明 (11)

其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 與 R^8 定義如上。

生產上述脂環二羧酸的方法詳細說明於 Soloway, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1027。

如同上述反應式所明顯示，化學式 (a)-1 的脂環二羧酸將經由環烯的特殊實例加以說明。



四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯

8-甲基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-乙基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-丙基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-己基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-硬脂基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8,9-二甲基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-乙基-9-甲基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-氯四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-溴四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-氟四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8,9-二氯四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-環己基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-異丁基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-丁基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-氰基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

8-乙氧基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，

五、發明說明 (12)

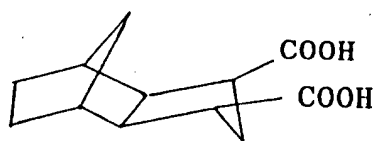
8-甲氧基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯,

8-苯基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯,

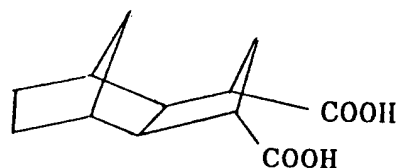
8,8,9-三氟-9-三氟甲基四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯,

上述環烯可以單獨或混合使用。

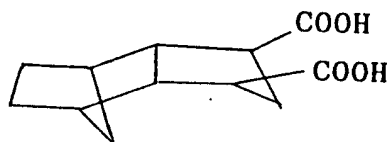
上述環烯，特別是四環 [4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-十二烯，氧化所得到的脂環二羧酸包括立體異構物如外-內異構物，外-外異構物，內-內異構物與內-外異構物，顯示如下。本發明中，這些立體異構物的任何一種與這些立體異構物的混合物可以用任何比例混合使用。



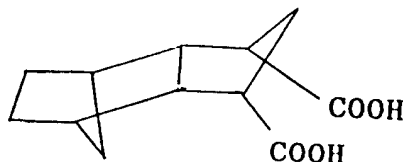
外-內異構物



外-外異構物



內-內異構物



內-外異構物

本發明中所使用的二羧酸包括上述的脂環二羧酸。

其它可以與上述脂環二羧酸混合使用的二羧酸可以選自於：

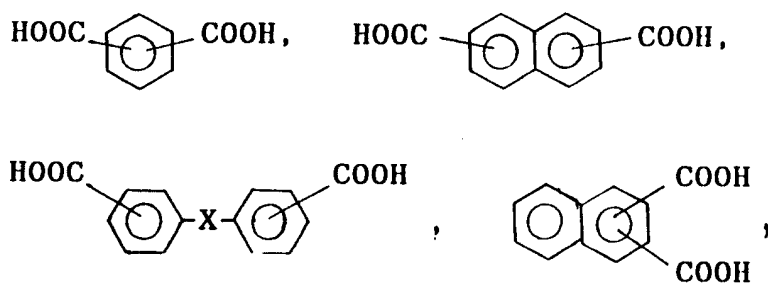
不同於上述四環化合物的環烯亦以類似方式衍生的脂環二羧酸，如二環 [2.2.1] 庚-2-烯衍生物，六環

五、發明說明 (13)

[6.6.1.1^{3,6,10,13,02,7,09,14}]-4-十七烯衍生物，八環
 [8.8.0.1^{2,9,14,7,11,18,13,16,03,8,012,17}]-5-二十二
 烯衍生物，五環 [6.6.1.1^{3,6,02,7,09,14}]-十六烯衍
 生物，七環-5-二十烯衍生物，七環-5-二十一烯衍生物，
 三環 [4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯衍生物，三環 [4.3.0.1^{2,5}]-
 -3-十一烯衍生物，五環 [6.5.1.1^{3,6,02,7,09,13}]-4-
 十五烯衍生物，與五環十五碳二烯，等；

含3到15個碳原子並且視情況需要可以有取代基與雜
 原子的脂環二羧酸，如1,4-,1,3-或1,2-環己烷二羧酸，
 二環己基甲烷-4,4'-二羧酸；

含6到20個碳原子且視情況需要有取代基如下的芳香
 二羧酸



X: $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$;

直鍊或支鍊的脂環二羧酸，且視情況需要可以用取代
 基或雜原子，實例為琥珀酸，戊二酸，己二酸，壬二酸
 與癸二酸。

這些“其它二羧酸”可以單獨使用或混合使用，其比例

五、發明說明 (、4)

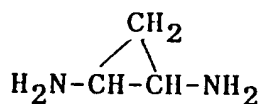
必須使本發明聚醯胺的特性能夠保留。

最好本發明所使用的二羧酸主要包含化學式(a)-1的脂環二羧酸，而且以完全用化學式(a)-1的脂環二羧酸組成更好。

另一方面，本發明所使用的二胺由上述化學式(b)-1表示。化學式(b)-1中，A¹如化學式(I)所定義。

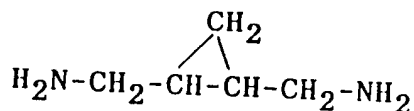
上述二胺成份選自於脂肪二胺，脂環二胺與芳香二胺。脂肪二胺(具有二價脂肪烴基的二胺成份)的實例為四次甲基二胺，六次甲基二胺，八次甲基二胺，十次甲基二胺，十二次甲基二胺，2,2,4-三甲基六甲基-二胺，2,4,4-三甲基六甲基二胺與二甲基八次甲基二胺。

脂環二胺(含二價脂環烴基的二胺成份)的實例為4,4'-次甲基雙(環己基胺)；雙(4-氨基環己基)丙烷；4,4'-二氨基-3,3'-二甲基環己基甲烷；異佛爾酮二胺；哌嗪；具有化學式(b)-11的環丙烯二胺



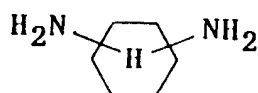
... (b)-11;

化學式為(b)-12的環丙基二次甲基胺



... (b)-12;

化學式為(b)-13的環己烷二胺



... (b)-13;

五、發明說明 (15)

化學式為 (b)-14 的環己烷二次甲基胺

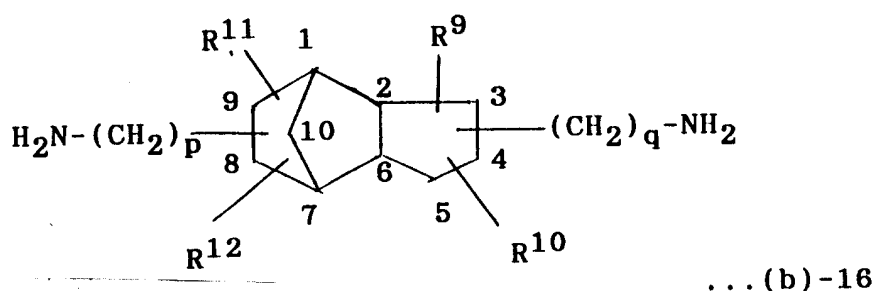


化學式為 (b)-15 的雙環[2.2.1] 七-2-烯



上述化學式 (b)-11 到 (b)-15 之中的任一種二胺，其中脂環部份被取代基如含 1 到 4 個碳原子的烷基所取代；

化學式為 (b)-16 的二胺，



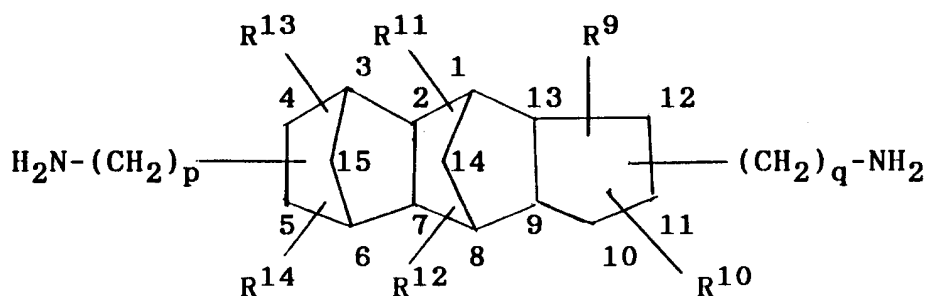
其中 R⁹, R¹⁰, R¹¹ 與 R¹² 各自為氫原子或含 1 到 4 個碳原子的烷基，且 p 與 q 各為 0 到 2 的整數，

如 3,8-, 4,8-或 5,8-三環[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷二胺，

及其混合物；3,8-, 4,8-或 5,8-雙(氮甲基)-三環[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷，及其混合物；以及

化學式為 (b)-17 的二胺，

五、發明說明 (16)



... (b)-17

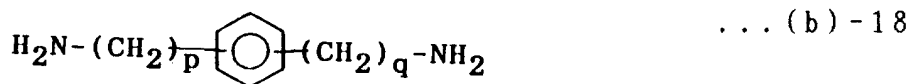
其中 R^9 到 R^{12} ， p 與 q 定義如上，且 R^{13} 與 R^{14} 與 R^9

到 R^{12} 有相同的意義，

如 4,10-, 4,11-與 4,12-五環 - [6.5.1.1^{3,6.0}2,7.0^{9,13}] -十五烷二胺，及其混合物。

芳香二胺 (有二價芳香基的二胺成份) 選自於：

化學式為 (b)-18 的二胺，

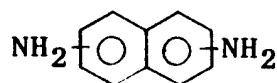


... (b)-18

其中 p 和 q 定義如上，條件是苯環可以有一個取代基，例如含 1 到 4 個碳原子的烷基，

如 p -次苯基二胺， m -次苯基二胺， p -次二甲苯二胺， m -次二甲苯二胺，2,4-次甲苯二胺與 2,6-次甲苯二胺，

化學式為 (b)-19 的二胺，



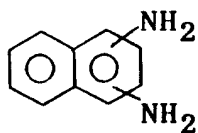
... (b)-19

其中萘環可以有一個取代基如含 1 到 4 個碳原子的烷基

五、發明說明 (17)

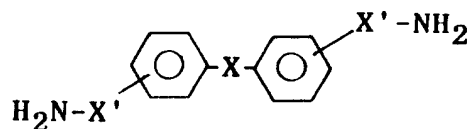
如 4,8-二氨基萘與 2,6-二氨基萘,

化學式為 (b)-20 的二胺,



... (b)-20

其中萘環可以有一取代基如含 1 到 4 個碳原子的烷基，
如 1,4-二氨基與 2,3-二氨基萘，與
化學式為 (b)-21 的二胺，



... (b)-21

其中 X 是單鍵或 $-CO-$, $-SO_2-$, $-S-$, $-O-$, $-C(CH_2)_2-$,
 $-NHCONH-$ 與 $-CONH-$,

其中任何一種，而且各個 X' 為單鍵或含 1 到 4 個碳原子的
烯基，只要苯環可以有一取代基如含 1 到 4 個碳原子的
烷基，

如 4,4'-二氨基-二苯基甲烷，3,4-二氨基二苯基甲烷，
4,4'-二氨基二苯基丙烷，4,4'-二氨基二苯基醚與 4,4'-
-二氨基-二苯基硫。

此外，本發明方法中，我們可以使用含不超過 3 個氨基
的芳香聚胺，其份量以二胺成份為基準不超過 10% 重
量百分比。

本發明中，上述二胺可以單獨或混合使用。

本發明中，上述二胺成份與二羧酸成份一般之二胺成

五、發明說明 (18)

份 / 二羧酸成份莫耳比為 0.9 到 1.2, 最好是 0.9 到 1.1。

本發明聚醯胺的製備可以令上述二胺成份與二羧酸成份進行縮聚反應，例如，可以根據下列任何一種方式：

(1) 製備這兩種成份的尼龍鹽，然後將這些尼龍鹽在
溶融中聚合，

(2) 從二羧酸成份與二胺成份製備齊聚物然後在溶融態中聚合齊聚物，以及

(3) 製備齊聚物如上並且以擠壓機聚合之。

例如，在從二羧酸成份與二胺成份製備齊聚物並且在溶融態聚合齊聚物的方法中，我們製備有一種二羧酸成份與二胺成份的混合物，該混合物並且在低於一大氣壓的鈍氣如氮氣中加熱，如此可以形成這兩種成份的齊聚物。製備這種齊聚物的反應溫度通常設定於 150°C 與 300°C 之間，最好是在 200°C 與 280°C 之間。在上述的加熱條件下，反應壓力可以利用分離的壓力設備。然而，我們偏好將水加入系統中並且利用加熱水所產生的壓力。

製備上述齊聚物時，可以使用觸媒。該觸媒選自於二胺酸與二胺縮聚反應時所經常使用者，而且我們特別偏好選自於以磷酸為基礎的觸媒。這類觸媒的實例為次磷酸鈉，次磷酸鈣、磷酸、磷酸辛酯、磷酸甲酯與亞磷酸三（十三酯）。使用觸媒的份量以二羧酸成份為準常在 0.01 到 5 莫耳 % 範圍中。

如上製備的齊聚物其特性黏度 $[\eta]$ 常在 0.03 到 0.5

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (19)

dl/g, 最好在 0.06 到 0.3 dl/g, 而且是在 30℃, 濃縮硫酸中量測。

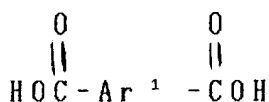
一般而言, 上述齊聚物先加以乾燥, 乾燥後的齊聚物再進一步加熱, 如此就可以產生我們需要的聚醯胺。上述加熱作用方溫度一般設定在 200 與 380℃ 之間, 最好是在 250 與 350℃ 之間。生產聚醯胺的反應之中, 會形成水。因此我們希望可以在進行反應時也去除形成的水份。本反應最好在較低的壓力下進行以去除形成的水份。

除了上述含化學式 (a)-1 脂環二羧酸的二羧酸成份與化學式 (b)-1 的二胺成份互相反應的方法之外, 本發明聚醯胺也可以使二胺成份單獨與對應的二羧酸鹵化物或者與對應的二羧酸鹵化物以及二羧酸成份的組成根據溶液聚合反應或界面聚合反應方法進行縮聚作用。

根據本發明方法, 含化學式 (I) 重覆單元的聚醯胺可以用以上敘述的方式加以生產。

如上所述得到的本發明聚醯胺具有良好的透明度, 而且有良好的耐藥品性, 特別是耐乙醇性, 而且即使與乙醇在長期間中接觸也幾乎不會膨脹或者溶解在乙醇中。

本發明中具有化學式 (II) 重覆單元的聚醯胺可以令主要含化學式 (a)-1 的脂環二羧酸與化學式 (a)-2 的第一芳香二羧酸的二羧酸成份



..... (a)-2

五、發明說明 (50)

其中 Ar^1 定義如化學式 (II)，
與化學式 (b)-1 的二胺進行縮聚反應來加以生產。

上述化學式 (a)-2 的第一芳香二羧酸選自於對酞酸，
萘二羧酸，二苯基甲烷-4,4'-二羧酸，二苯基醚-4,4'-
二羧酸，苯酮-4,4'-二羧酸與二苯基碲-4,4'-二羧酸。

上述第一芳香二羧酸可以單獨或混合使用。

脂環二羧酸與二胺選自於先前所指定者。

使用於本發明上述方法中的二羧酸，最好，基本上是由化學式 (a)-1 的脂環二羧酸以及化學式 (a)-2 的第一芳香二羧酸所組成。

二胺 / 二羧酸 (脂環二羧酸與第一芳香二羧酸) 莫耳比為 0.9 到 1.2 較佳，0.9 到 1.1 更好。

脂環二羧酸 / 第一芳香二羧酸莫耳比為 99 / 1 到 40 / 60 較佳，80 / 20 到 40 / 60 更好。

上述本發明方法可以根據上述的方法 (1)，(2) 與 (3) 以及方法 (4) 加以進行，在方法 4 中尼龍鹽或齊聚物是由這些成份製備，而這些尼龍鹽或齊聚物被混合並且在熔融態中聚合。

如果第一芳香二羧酸的份量以全部二羧酸的份量為基準不少於 30 莫耳%，我們特別偏好運用方法 (3)。這種情況下，例如，齊聚物由二羧酸鹽與二胺在和方法 (2) 相同的方式製備，接著齊聚物以雙螺絲擠壓器在 250℃ 與 380℃ 之間加以聚合。

五、發明說明 (>1)

此外，就其它敘述而言，我們應該了解前述本發明方法的敘述可以直接利用第一芳香二羧酸應用至上述本發明方法。

根據上述本發明方法，主要含有化學式(I)重覆單元與化學式(II)重覆單元的聚醯胺可以如上所述加以生產。

由上面方式得到的本發明聚醯胺不只具有優良的透明度與耐熱性而且還有良好的彈性與強度如優良的撓曲模數，撓曲強度，懸臂樑沖擊強度等等。

此外，本發明聚醯胺有良好的耐化學性，特別是良好的耐乙醇性，耐氯仿性與耐乙酸性，而這些是傳統不定型聚醯胺所缺乏的，而且本發明聚醯胺在與這些藥品長時間接觸後也不會有性質上的改變。

此外，本發明聚醯胺也有良好的耐沸水性，因此即使在沸水處理下也不會有自化的現象。

本發明聚醯胺可以應用於傳統聚醯胺能夠使用的領域。由於上述的優良性質，它更能夠利用在各種成型物品，纖維，薄膜的領域。

另一方面，含有化學式(III)重覆單元的本發明聚醯胺可以令主要包含化學式(a)-1脂環二羧酸與化學式(a)-3第二芳香二羧酸的二羧酸成份，



五、發明說明 (22)

其中 Ar^2 定義如化學式 (III),

以及化學式 (b)-1 的二胺進行縮聚反應加以生產。

化學式 (a)-3 的第二芳香二羧酸選自於異酞酸, 1,4-萘二羧酸, 1,8-萘二羧酸, 2,7-萘二羧酸, 二苯基甲烷-3,4'-二羧酸, 二苯基甲烷-3,3'-二羧酸, 二苯基甲烷-2,4'-二羧酸, 苯酮-3,4'-二羧酸, 苯酮-3,3'-二羧酸, 二苯基醚-3,4'-二羧酸, 二苯基醚-3,3'-二羧酸, 二苯基醚-2,4'-二羧酸, 二苯基砜-3,4'-二羧酸, 二苯基砜-3,3'-二羧酸與二苯基砜-2,4'-二羧酸。

上述第二芳香二羧酸可以單獨或混合使用。

脂環二羧酸與二胺選自於先前所指定者。

使用於上述本發明方法的二羧酸另外可以含有不超過 50 莫耳%, 以全部羧酸份量為基準, 的第一芳香二羧酸。最好二羧酸基本上由化學式 (a)-1 的脂族二羧酸以及化學式 (a)-3 的第二芳香二羧酸所組成。

二胺 / 二羧酸 (脂環二羧酸與第二芳香二羧酸) 莫耳比為 0.9 到 1.2 較佳, 0.9 到 1.1 更好。

脂環二羧酸 / 第二芳香二羧酸莫耳比為 99 / 1 到 1 / 99 較佳, 80 / 20 到 30 / 70 更好。

上述本發明方法可以根據上述方法 (1), (2) 與 (3) 以及方法 (4) 之中任一種來進行。方法 (4) 中尼龍鹽或齊聚物由這些成份製備, 然後尼龍鹽或齊聚物被混合並且在熔融態加以聚合。

五、發明說明 (23)

此外，就其它敘述而言，我們應該了解先前對於本發明方法所作的敘述可以直接利用第二芳香二羧酸應用至上述本發明方法中。

根據本發明，我們可以以上所敘述的方式生產主要包含化學式(I)重覆單元與化學式(III)重覆單元的聚醯胺。

上面所得到的本發明聚醯胺不只有良好的透明度與耐熱性而且還有良好的彈性與強度，如良好的撓曲模數，撓曲強度，懸臂樑沖擊強度等。

本發明聚醯胺可以利用於傳統聚醯胺所應用的範圍。由於上述的良好性質，它還可以使用在各種成型物品，纖維，薄膜等的領域中。

本發明方法可以更進一步的參考實例來加以說明，然而，這些實例不應當使本發明侷限在其中所揭示的具體施行例中。

下例實例中量測聚醯胺性質的條件如下：

- 特性黏度 $[\eta]$ ：在 30℃ 的濃縮硫酸中量測。
- 玻璃移轉溫度 (T_g)：以 DSC 設備 (由 Perkin-Elmer Corporation 所供應的 DSC-2) 在 10℃ / 分鐘的升溫率之下於氮氣流中量測。
- 撓曲強度 (FS) 與撓曲模數 (FM)：根據 ASTM-D790 在體積為 63.5mm × 12.7mm × 2.0mm 的壓出成型測試板上量測。

五、發明說明 (24)

• 懸臂樑沖擊強度：根據 ASTM D-256 (有凹口) 在體積為 $63.5\text{mm} \times 12.7\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ 的壓出成型測試板上量測。

• 結晶度：Rigaku Denki K.K. 所供應的 Rotor Flex RU-300 在寬角 ($2\theta : 5^\circ - 35^\circ$) 以 X 光繞射在壓出板上決定。

• 透明度：根據 ASTM-D-1003 量測。

• 耐化學式：以厚度為 2mm 的測試板在 23°C 的條件下浸漬 8 天加以評估。

• 耐沸水性：以厚度為 2mm 的測試板在沸水中處理 5 小時加以評估。

• MMR：以 JEOL 供應之 GX-500 在 CD_3OD 中量測。

實例 1

(1) 3,5-三環-[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷二羧酸 (TCDA) 的合成：

過錳酸鉀的酸性溶液加入四環-[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯 (TD) 的丙酮溶液然後該混合物在 0°C 下攪拌 12 小時。

中和反應混合物，形成的二氧化錳副產品以過濾法分離。過濾後的二氧化錳加以酸化並沈澱為白色晶體。該晶體以過濾回收並加以純化。分析顯示該晶體就是我們所要的 TCDA。我們也發現該 TCDA 為外-內型。

上述 TCDA 有下列物理性質。
白色針狀晶體
熔點： 265°C (DSC)。

五、發明說明 (5)

圖 1 顯示上述 TCDA 的 IR 光譜圖。

圖 2 顯示上述 TCDA 的 ^1H -MMR 光譜圖。

圖 3 顯示上述 TCDA 的 ^{13}C -MMR 圖 (外-內型)。

(2) 聚醯胺的合成：

65.0 克的去離子水加入 381.2 克上述步驟 (1) 得到的 TCDA, 203.5 克的六次甲基二胺 (HMDA) 與 0.36 克的次磷酸鈉—水合物的混合物之中, 然後該混合物裝入內體積為 1 升的壓熱器中。壓熱器內的空氣完全以氮氣取代, 然後壓熱器內的壓力調到錶壓 0 kg/cm^2 。攪拌混合物時, 必須加熱混合物使得最後反應混合物的溫度在 2 小時後成為 250°C 。反應混合物在此溫度下再繼續 1 小時。

然後, 停止攪拌, 接著反應混合物從壓熱器底部於 10 kg/cm^2 的壓差下抽取出來。反應混合物經發現為由上述 TCDA 與六次甲基二胺所組成的齊聚物。

上述壓熱器中取出的齊聚物在 400 mmHg 的氮大氣壓下於 100°C 的溫度加熱乾燥過夜。乾燥後的齊聚物其特性黏度 $[\eta]$ 為 0.17 dl/g 。

60 克的上述齊聚物裝入內容積為 100 毫升的聚合燒瓶中, 燒瓶內的空氣完全以氮氣取代。然後, 當齊聚物在大氣壓下攪拌時, 燒瓶維持在 280°C 持續 30 分鐘以熔化齊聚物。此外, 燒瓶內的壓力減低為 0.5 mmHg 超過 10 分鐘, 在反應水被蒸發之後, 該齊聚物被允許在 280°C 下反

五、發明說明 (26)

應 3 小時。

生成的聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為 0.71 dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 為 161°C ，該聚醯胺為無色且透明。

表 1 顯示以上得到之聚醯胺的性質。

圖 4 顯示該聚醯胺的 IR 光譜圖。

實例 2

重覆實例 1 製備聚醯胺，(2)但是聚合作用燒瓶內的反應信條必須改變如下：燒瓶維持在 280°C 持續 2 小時，溫度升高到 300°C 之後，齊聚物反應持續 5 小時。

生成的聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為 0.85 dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 為 161°C ，該聚醯胺為無色透明。

表 1 顯示上述得到之聚醯胺的性質。

實例 3

50 毫升的壓熱器裝入 15.70 克 (70 毫莫耳) 的 TCDA，8.38 克 (72 毫莫耳) 的六次甲基二胺，0.02 克的次磷酸鈉—水合物與 2.68 克的去離子水，然後壓熱器內的空氣完全以氮氣取代。接著，壓熱器內的壓力調整至錶壓 0 kg/cm^2 。

壓熱器置於 260°C 的砂浴中以讓混合物反應 2 小時。此後，生成的齊聚物冷卻至室溫，然後取出。切割齊聚物，然後在 400 mmHg 的氮大氣下於 100°C 的溫度乾燥過夜。齊聚物的特性黏度 $[\eta]$ 為 0.21 dl/g 。

60 克上述得到的齊聚物裝入 100 毫升的聚合燒瓶中，燒瓶內的空氣完全以氮氣取代。然後，當齊聚物在大氣

五、發明說明(27)

壓下攪拌時，燒瓶維持在 280°C 持續30分鐘以熔化該齊聚物。此外當齊聚物在這個溫度下攪拌時，燒瓶的內壓降低至 0.55mmHg 超過1小時。然後，反應水蒸發後，齊聚物在 280°C 下反應1小時並且在 300°C 下反應2小時。生成的聚醯胺無色透明，並且其特性黏度 $[\eta]$ 為 0.92dl/g 且其玻璃移轉溫度(T_g)為 162°C 。

表1顯示上述得到之聚醯胺的性質。

對照實例1

內容積50毫升的壓熱器裝入4.98克(30毫莫耳)的對酞酸，11.63克(70毫莫耳)的異酞酸，11.97克(103毫莫耳)的六次甲基二胺，0.02克的次磷酸鈉與3.18克的去離子水，而且壓熱器內的空氣完全以氮氣取代。然後壓熱器的壓力調整至錶壓 0 kg/cm^2 。

該壓熱器放置在 260°C 的砂浴內以讓混合物反應2小時。

然後，生成的齊聚物冷卻至室溫並取出。切割得到的齊聚物，並且在 400mmHg 的氮大氣下於 100°C 乾燥過夜。該齊聚物之特性黏度 $[\eta]$ 為 0.12dl/g 。

20克上述得到的齊聚物裝入30毫升聚合燒瓶中，且燒瓶內的空氣完全以氮氣取代。然後，當齊聚物在大氣壓下攪拌時，燒瓶保持在 250°C 的溫度持續10分鐘以熔化齊聚物。此外，燒瓶內溫升高到 280°C 後，讓齊聚物在 280°C 反應30分鐘以得到一種蒼黃棕色，透明的聚醯胺

五、發明說明(28)

。 生成的聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為 0.88 dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 為 120°C 。

表 1 顯示以上所得到之聚醯胺的性質。

對照實例 2

重覆實例 1 合成齊聚物，但是改變下列條件：TCDA 以 269.1 克 (1.2 毫莫耳) 的 3,8-, 4,8- 與 5,8- 三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷二羧酸混合物取代，且六次甲基二胺，次磷酸鈉與去離子水的份量分別改變為 143.6 克 (1.24 毫耳)，0.25 克與 46 克。

上述齊聚物其特性黏度 $[\eta]$ 為 0.18 dl/g 。

80 克上面得到的齊聚物裝入 100 毫升聚合燒瓶內，且燒瓶的空氣完全以氮氣取代。然後當齊聚物在一大氣壓下攪拌時，燒瓶維持在 260°C 持續 20 分鐘以熔化齊聚物。

此外，燒瓶內的壓力降低為 0.3 mmHg 超過 1 小時，然後，反應水蒸氣之後，齊聚物在 280°C 之下反應 1 小時且在 300°C 下反應 1.5 小時以得到一種無色透明的聚醯胺。

生成的聚醯胺其特性黏 $[\eta]$ 為 0.97 dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 為 145°C 。

表 1 顯示上述得到之聚醯胺的性質。

205559

公 告 本

A6
B6

五、發明說明(29)

表 1

	實 例			對照實例	
色 調	無 色 透 明	無 色 透 明	無 色 透 明	蒼 黃 棕 色 透 明	無 色 透 明
T _g (°C)	161	161	162	120	145
[<i>n</i>](dl/g)	0.71	0.85	0.92	0.88	0.97
結 晶 度 (%)	0	0	0	0	0
耐 乙 醇 性 1)	○	○	○	×	×

1) 耐 乙 醇 性：浸漬於 25°C 之乙醇中持續 8 天

○：有耐乙醇性，△：有少許耐乙醇性

×：沒有耐乙醇性（熔化或膨脹）

（這些符號在下文中有相同的意義）

實 例 4

一壓熱器裝入 145.8 克 (0.65 莫耳) 的 TCDA, 108 克 (0.65 莫耳) 的對酞酸, 155.6 克 (1.34 莫耳) 的六次甲基二胺與 0.28 克的次磷酸鈉一水合物以及 46 克的去離子水。壓熱器內的空氣完全以氮氣取代, 且壓熱器內的壓力調整至錶壓 0 kg/cm²。攪拌混合物時, 加熱混合物使得生成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

205559
五、發明說明(30)

反應混合物的溫度成為250℃持續2小時。該反應混合物持續在此溫度下攪拌1小時。

然後，停止攪拌，在10kg/cm²的壓差下從壓熱器底部取出反應混合物。

該反應混合物經發現為一種由TCDA，對酞酸六次甲基二胺所組成的齊聚物。

以上得到的齊聚物在400mmHg的氮大氣下於100℃乾燥過夜。乾燥後的齊聚物經測量其特性黏度 $[\eta]$ 為0.15 dl/g。

實例 5

實例4所得到的齊聚物裝入雙螺絲擠壓器(螺徑30mm, L/D=42, 桶溫(℃)=130/250/320/320/320/320/300/300/300, 第2, 第4與第6區向大氣開孔, 旋轉率40rpm, 抽真空, 以氮氣排氣)填料率為1.5kg/h以聚合熔融態的齊聚物, 如此得到一種無色透明的共聚醯胺。

該共聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為0.81dl/g且玻璃轉移溫度(T_g), 以DSC量測為150℃。

表2與3顯示結果

實例 6

實例4所得到的齊聚物以和實例5相同的方式在熔融態聚合, 但是桶溫(℃)改變為180/280/350/350/340/340/290/290, 如此得到一種無色透明的共聚醯胺。

五、發明說明(21)

該共聚醯的特性黏度 $[\eta]$ 為 1.06 dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 以 DSC 量測為 149°C 。

表 2 顯示結果。

實例 7

100 毫升的聚合燒瓶裝入 60 克得自於實例 4 的齊聚物，且燒瓶內的空氣完全以氮氣取代。然後，該齊聚物在 280°C 方氮氣流內聚合 30 分鐘而得到一種無色透明共聚醯胺。

該共聚醯胺之特性黏度 $[\eta]$ 為 1.21 dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 以 DSC 測量為 151°C 。

表 2 顯示結果。

實例 8

重覆實例 4，但是初始物質改變為 125.6 克 (0.56 莫耳) TCDA，139.6 克 (0.84 莫耳) 對酞酸，167.6 克 (1.44 莫耳) 六次甲基二胺，0.3 克次磷酸鈉一水合物與 40 毫升去離子水，如此得到一種齊聚物。

該齊聚物之特性黏度 $[\eta]$ 為 0.16 dl/g 。

此外，該齊聚物以和實例 6 相同的方式聚合而得到一種無色透明的共聚醯胺。

該共聚醯胺特性黏度 $[\eta]$ 為 0.86 dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 以 DSC 測量為 146°C 。

表 2 與 3 顯示結果。

對照實例 3

205559

A6
B6

五、發明說明(2)

一 500 毫升的燒瓶裝入 77.7 克 (0.4 莫耳) 二甲基對酞酸 77.7 克 (0.4 莫耳) 二甲基異酞酸酯, 95.8 克 (0.824 莫耳) 六次乙基二胺與 0.16 克作為觸媒的磷酸以及 22 克去離子水。

生成的混合物在一大氣壓的氮大氣下攪拌時, 該混合物在 95℃ 加熱 2 小時, 在 130℃ 3 小時且 140℃ 4 小時以得到一種白色尼龍鹽。

上述尼龍鹽裝入聚合燒瓶中, 且在一大氣的氮大氣下, 該尼龍鹽在 130℃ 加熱 1 小時, 140℃ 1 小時且在 150℃ 1 小時。

蒸餾水移除後, 反應產物的溫度升高至 200℃ 超過 2 小時。然後在高至 300℃ 超過 4 小時, 接著反應產物在 300℃ 加熱 15 分鐘以中止該反應。

生成的聚合物是蒼黃棕色且透明的, 而且其特性黏度 $[\eta]$ 為 1.10 dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 為 126℃。

表 2 顯示結構。

表 2 中的結果顯示本發明共聚醯胺的強度相當於或高於單獨由芳香二羧酸所合成的共聚醯胺, 而且本發明共聚醯胺的玻璃移轉溫度高於或者說單獨由芳香二羧酸所合成的共聚醯胺有較良好的耐熱性。

此外, 表 3 顯示本發明共聚醯胺對如乙醇、氯仿、乙酸等有良好的耐藥品性, 同時有良好的耐沸水性。

205559

A6
B6

五、發明說明(33)

表 2

	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	對照實例3
二羧酸 混合比例	TCDA/TA 50/50	TCDA/TA 50/50	TCDA/TA 50/50	TCDA/TA 40/60	IA/TA 50/50
[η](dl/g)	0.81	1.06	1.20	0.86	1.10
Tg(°C)	150	149	151	146	126
FS(kg/cm ²)	1,358	4,405	1,558	1,543	1,400
FM(kg/cm ²)	21.6x10 ⁻³	20.5x10 ⁻³	21.3x10 ⁻³	24.9x10 ⁻³	42.0x10 ⁻³
Izod(kg·cm/cm)	5.1	5.5	6.5	4.4	3.1
Xc(%)	0	0	0	0	0

表 3

	二羧酸	混合 比例	耐藥品性 1) 丙酮 乙醇 CHCl ₃ 乙酸				耐沸水性2)
實例5	TCDA/TA	50/50	○	○	○	△	○
實例5	TCDA/TA	40/60	○	○	○	○	○
對照實例3	IA/TA	50/50	○	×	△	×	×

1) 2mm厚測試板在23℃浸泡8天。

○：未改變，△：略改變，×：熔化或膨脹

2) 2mm厚測試板在沸水中浸泡5小時。

○：未白化，△：略白化，×：熔化或膨脹

五、發明說明(34)

實例 9

一壓熱器裝入134.56克(0.6莫耳)3,5-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二羧酸(TCDA)99.68克(0.6莫耳)異酞酸, 143.64克(1.24莫耳)六次甲基二胺與0.25克的次磷酸鈉一水合物加上42克的去離子水。壓熱器內的空氣完全以氮氣取代, 然後, 壓熱器內的壓力調整至錶壓0kg/cm²。攪拌混合物時, 也同時加熱使得生成反應溶液的溫度成為250℃超過2小時, 且此反應混合物在這個溫度繼續攪拌1小時。

然後停止攪拌, 接著反應混合物在10kg/cm²的壓差下從壓熱器底部取出。

該反應混合物經發現為從TCDA, 異酞酸與六次甲基二胺所合成的一種齊聚物。

以上得到的齊聚物在400mmHg的氮大氣下於100℃乾燥過夜。乾燥後的齊聚物經測量其特性黏度[η]為1.3dl/g。

實例 10

100毫升的聚合燒瓶裝入60克得自於實例9的齊聚物, 且燒瓶內的空氣完全以氮氣取代。燒瓶內在氮大氣流下維持在250℃持續10分鐘以熔解齊聚物, 然後在形成的反應水移除後使其在一大氣壓250℃反應1小時, 如此得到一種無色透明的共聚醯胺。

上述共聚醯胺其特性黏度[η]為1.27dl/g且玻璃

五、發明說明(25)

移轉溫度 (T_g) 以 DSC 測量為 143°C 。

表 4 顯示結果。

實例 11

重覆實例 9，但是初始物質改為 100.9 克 (0.45 莫耳) TCDA，174.4 克 (1.05 莫耳) 異酞酸，179.5 克 (1.55 莫耳) 六次甲基二胺，0.32 克次磷酸鈉一水合物與 51 毫升去離子水，如此得到一種齊聚物。

該齊聚物的特性黏度 $[\eta]$ 為 0.14dl/g 。

100 毫升的聚合燒瓶裝入 60 克上述齊聚物，然後瓶中空氣完全以氮氣取代。氮氣流中，燒瓶維持在 250°C 持續 10 分鐘以熔化齊聚物，反應水被餾出後，讓齊聚物在一大氣壓 250°C 下反應 40 分鐘，在 100 托耳的壓力機 280°C 下持續 30 分鐘以得到一種無色透明的共聚醯胺。

以上得到的共聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為 0.90dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 以 DSC 測量為 130°C 。

表 4 顯示結果。

實例 12

重覆實例 9，但是初始物質改變為 125.6 克 (0.56 莫耳) TCDA，69.8 克 (0.42 莫耳) 異酞酸，69.8 克 (0.42 莫耳) 對酞酸，167.6 克 (1.44 莫耳) 六次甲基二胺，0.3 克次磷酸鈉一水合物與 48 克去離子水，如此得到一種齊聚物。

該齊聚物的特性黏度 $[\eta]$ 為 0.14dl/g 。

100 毫升的聚合燒瓶裝入 60 克上述齊聚物，然後瓶內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

的空氣完全以氮氣取代。氮氣流中，燒瓶維持在260℃持續10分鐘以熔化齊聚物，反應水餾出後，令齊聚物在一大氣壓280℃下反應1小時以得到一種無色透明的共聚醯胺。

以上得到的共聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為0.93dl/g且玻璃移轉溫度(T_g)以DSC測量為138℃。

表4顯示結果。

對照實例4

500毫升的燒瓶裝入155.4克(0.8莫耳)二甲基異酞酸酯，95.8克(1.824莫耳)六次甲基二胺與0.16克作為觸媒的磷酸加上22克去離子水。

生成混合物在一大氣壓的氮大氣之下攪拌時，混合物在95℃加熱2小時，在130℃持續3小時且在140℃持續4小時而得到一種白色尼龍鹽。

上述尼龍鹽裝入一個聚合燒瓶，該尼龍鹽在一大氣壓的氮大氣內攪拌時，該尼龍鹽在130℃加熱持續1小時，在140℃持續1小時且在150℃持續1小時。

此外，餾出物移除後，反應產物的溫度提高至200℃超過2小時，然後高至300℃超過4小時，接著反應產物在300℃加熱15分鐘以中止反應。

生成的聚合物為蒼黃棕色且透明，其特性黏度 $[\eta]$ 為1.20dl/g且玻璃移轉溫度(T_g)為120℃。

表4內的結果明顯的顯示本發明的共聚醯胺比單獨由

五、發明說明(37)

芳香二羧酸合成的聚醯胺有較高的玻璃移轉溫度或者有較佳的耐熱性。

表 4

	實例 10	實例 11	實例 12	對照實例 4
二羧酸 混合比	TCDA/IA 50/50	TCDA/IA 30/70	TCDA/IA/TA 40/30/30	IA -
[η](dl/g)	1.27	0.90	0.93	1.20
Tg(°C)	143	130	138	120
FS(kg/cm ²)	1,667	130	138	120
FM(kg/cm ²)	25.0x10 ⁻³	22.0x10 ⁻³	18.4x10 ⁻³	35.4x10 ⁻³
Izod(kgcm/cm)	4.5	6.2	5.7	3.1
Xc(%)	0	0	0	0

實例 13

重覆實例 9，但是初始物質改為 134.6 克 (0.6 莫耳) TCDA，87.7 克 (0.6 莫耳) 己二酸，143.6 克 (1.24 莫耳) 六次甲

五、發明說明(38)

基二胺，0.25克次磷酸鈉一水合物與41毫升去離子水，如此得到一種齊聚物。該齊聚物的特性黏度 $[\eta]$ 為0.22dl/g。

以上得到的齊聚物裝入100毫升的聚合燒瓶中，瓶內的空氣完全以氮氣取代。燒瓶在氮氣流下維持在250℃持續20分鐘以熔化齊聚物，且瓶內的壓力減少至0.7托耳超過10分鐘，反應水餾出後，令齊聚物在250℃反應0.5小時，260℃ 1小時且在270℃ 2.5小時以得到一種無色透明的共聚醯胺。這種共聚醯胺的特性黏度 $[\eta]$ 為0.54dl/g 且玻璃移轉溫度(T_g)以DSC測量為100℃。

實例 14

50毫升的壓熱器裝入13.46克(60毫莫耳)的TCDA，5.39克(46毫莫耳)六次甲基二胺，3.25克(15.5毫莫耳)4,4'-次甲基-雙(環己胺)，0.01克次磷酸鈉—水合物與2.46克去離子水，且壓熱器內的空氣完全以氮氣取代。然後，壓熱器內的壓力調整至錶壓0kg/cm²。

上述壓熱器置於260℃的砂浴中使混合物反應2小時，然後將反應混合物冷卻至室溫然後取出。切碎生成的齊聚物，然後在400mmHg的氮大氣下於100℃乾燥過夜。乾燥後的齊聚物經測量其特性黏度 $[\eta]$ 為0.06dl/g。

實例 15

30毫升的聚合燒瓶裝入8克以和實例14中相同的方式所製備的齊聚物，而且燒瓶內的空氣完全以氮氣取代。

五、發明說明(39)

然後，齊聚物在一大氣壓攪拌時，燒瓶維持在250℃持續10分鐘以熔化齊聚物。此外齊聚物的溫度升高至280℃超過1小時，然後，燒瓶內的壓力降低至2mmHg之後令齊聚物在此溫度下之反應超過1小時，如此得到一種無色透明的聚醯胺。

以上得到的聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為0.7dl/g且玻璃移轉溫度(Tg)為182℃。

實例 16

重覆實例 14，但是初始物質改為15.7克(70莫耳)TCDA，6.28克(54毫莫耳)六次甲基二胺，2.56克(18毫莫耳)1,3-雙(氨基甲基)環己烷，0.02克次磷酸鈉—水合物與2.73克去離子水，如此得到一種齊聚物。該齊聚物的特性黏度 $[\eta]$ 為0.19dl/g。

以30毫升的聚合燒瓶裝入8克上面得到的齊聚物，且空氣完全以氮氣取代。然後，齊聚物在一大氣壓下攪拌時，燒瓶維持於280℃持續10分鐘以熔化齊聚物，此外，瓶內的壓力降低至5mmHg超過10分鐘，然後令齊聚物在280℃反應30分鐘且在300℃持續30分鐘以得到一種無色透明的聚醯胺。

如上得到的聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為0.82dl/g且玻璃移轉溫度(Tg)為180℃。

實例 17

重覆實例 14，但是初始物質改變為15.7克(70毫莫耳)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

TCDA, 6.28克(54毫莫耳)六次甲基二胺, 3.50克(18毫莫耳)的3,8-, 4,8-與5,8-雙(氨基甲基)三環-[5.2.1.0^{2,6}]癸烷的混合物, 0.02克次磷酸鈉—水合物與2.83克去離子水, 如此得到一種齊聚物。該齊聚物的特性黏度 $[\eta]$ 為0.18dl/g。

30毫升的聚合燒瓶裝入8克上述的齊聚物, 且空氣完全以氮氣取代。然後, 齊聚物在一大氣壓下攪拌時, 燒瓶維持在280℃持續10分鐘以熔化齊聚物。此外, 在瓶內壓力降低至10mmHg之後令齊聚物在280℃反應30分鐘, 然後反應產物在300℃反應40分鐘以得到一種無色透明的聚醯胺。

如上所得到的聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為1.01dl/g且玻璃移轉溫度(T_g)為183℃。

實例 18

50毫升的壓熱器裝入7.85克(35毫莫耳)TCDA, 6.03克(35毫莫耳)1,4-環己烷二羧酸, 8.38克(72毫莫耳)六次甲基二胺, 0.02克次磷酸鈉—水合物與2.48克去離子水, 且壓熱器內的空氣完全以氮氣取代, 且調整壓熱器內方壓力為錶壓0 kg/cm²。

上述壓熱器置於260℃的砂浴中使混合物反應2小時, 然後, 生成的齊聚物冷卻至室溫並取出。切碎齊聚物, 然後在400mmHg的氮大氣下於100℃加熱過夜。乾燥後的齊聚物經量測其特性黏度 $[\eta]$ 為0.22dl/g。

五、發明說明 (41)

30毫升的聚合燒瓶裝入8克如上得到的齊聚物，且瓶內的空氣完全以氮氣取代。齊聚物在一大氣壓下攪拌時，燒瓶維持在280℃持續10分鐘以熔解齊聚物。此外，燒瓶內的壓力降低至10mmHg之後令齊聚物在280℃反應30分鐘，接著齊聚物在300℃反應1小時以得到一種無色透明的聚醯胺。

以上得到的聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為0.58dl/g且玻璃移轉溫度(Tg)為138℃。

實例 19

重覆實例14，但是4,4'-次甲基雙(環己胺)被1.95克(18毫莫耳)p-次苯基二胺取代，且TCDA, HMDA, 次磷酸鈉—水合物與去離子水的份量分別改變為15.70克(70毫莫耳)，6.29克(54毫莫耳)，0.02克與2.66克，如此得到一種齊聚物。該齊聚物的特性黏度 $[\eta]$ 為0.11dl/g。

8克上述的齊聚物裝入30毫升聚合燒瓶中，且瓶內的空氣完全以氮氣取代。然後，齊聚物在一大氣壓下攪拌時，燒瓶維持在250℃持續5分鐘以熔化齊聚物。

此外，燒瓶內的壓力在上述溫度下降低至10mmHg超過1小時，然後瓶內的溫度升高至280℃。令齊聚物在280℃反應1小時且在300℃反應1小時而得到一種無色透明的聚醯胺。

如上得到的聚醯胺其特性黏度 $[\eta]$ 為0.37dl/g且

205559

A6
B6

五、發明說明 (42)

玻璃移轉溫度 (T_g) 為 178°C 。

實例 20

重覆實例 14，但是 4,4'-次甲基雙(環己胺)被 2.45 克 (18 毫莫耳) m -二甲苯二胺所取代，而且 TCDA, HMDA，次磷酸鈉——水合物與去離子水的份量分別改變為 15.70 克 (70 毫莫耳)，6.29 克 (54 毫莫耳)，0.02 克與 2.72 克，如此得到一種齊聚物。該齊聚物的特性黏度 $[\eta]$ 為 0.17 dl/g 。

8 克上述的齊聚物裝入 30 毫升聚合燒瓶中，且燒瓶內的空氣完全以氮氣取代。然後，齊聚物在一大氣壓下攪拌時，燒瓶維持在 250°C 持續 5 分鐘以熔化齊聚物。然後，燒瓶內的溫度升高至 280°C ，接著令齊聚物在 280°C 反應 30 分鐘。然後瓶內的壓力降低至 10 mmHg 超過 30 分鐘。瓶內的溫度升高至 300°C 。令齊聚物反應 30 分鐘而得到一種無色透明的聚醯胺。

上述聚醯胺的特性黏度 $[\eta]$ 為 1.28 dl/g 且玻璃移轉溫度 (T_g) 為 171°C 。

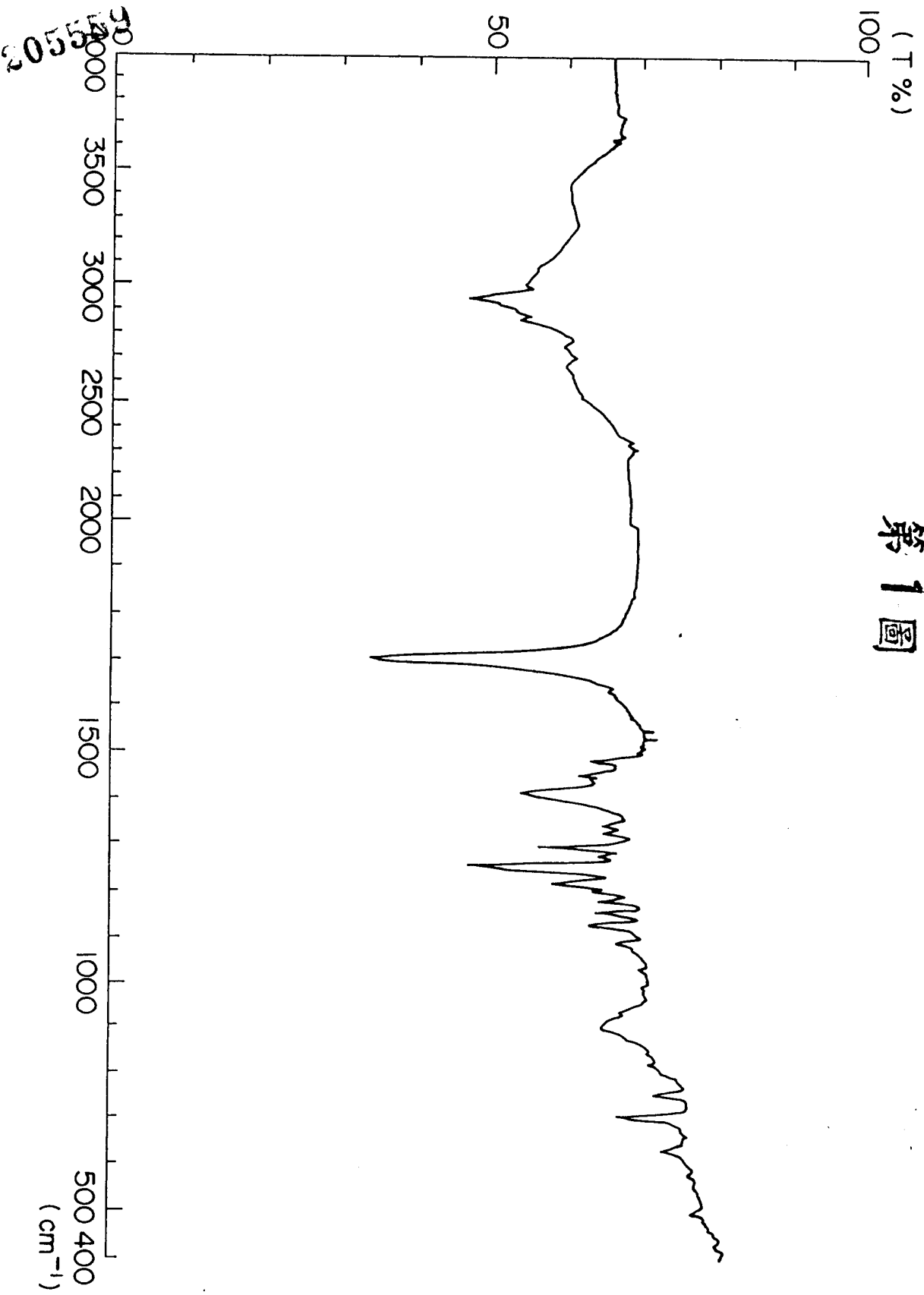
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

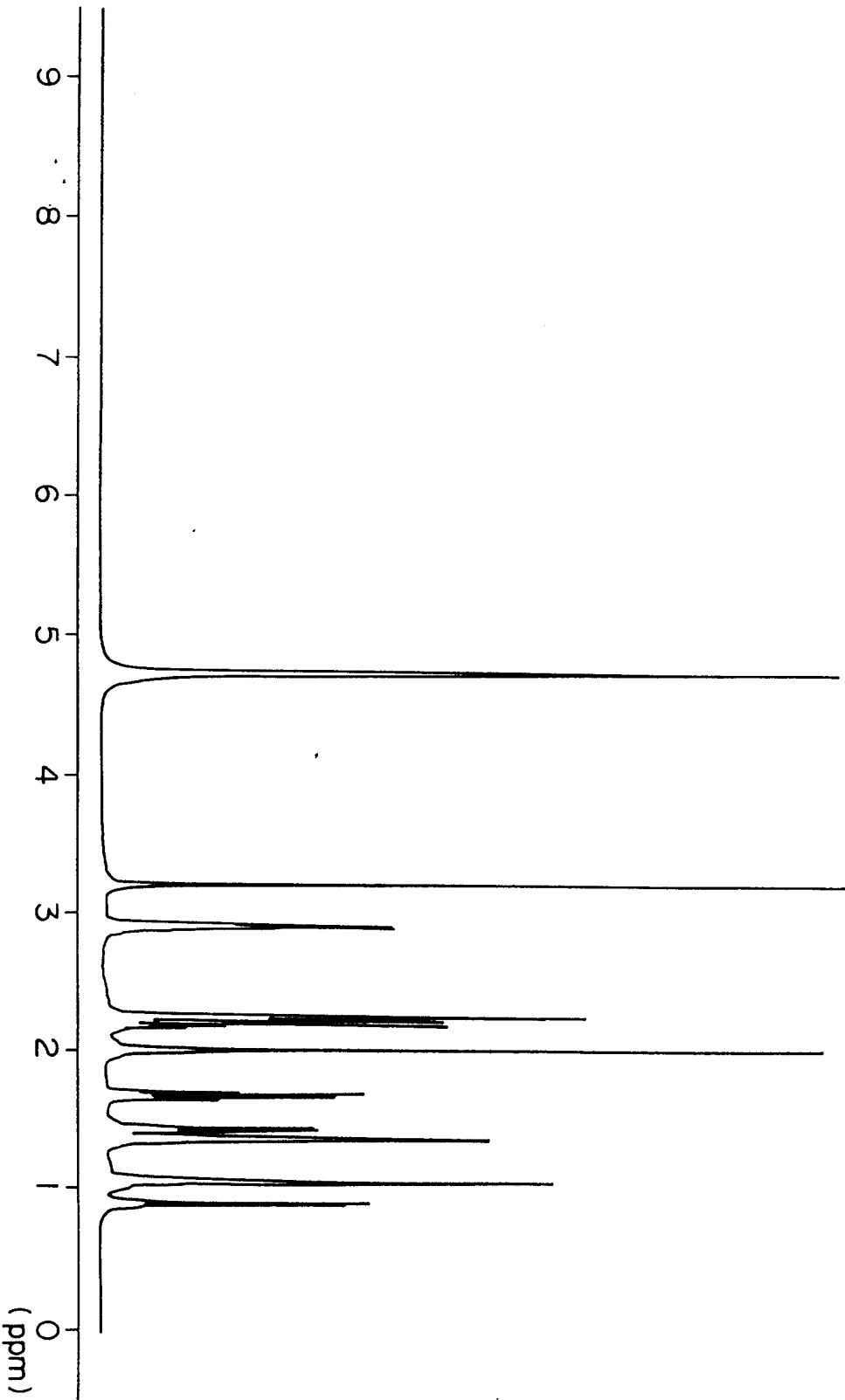
第1圖



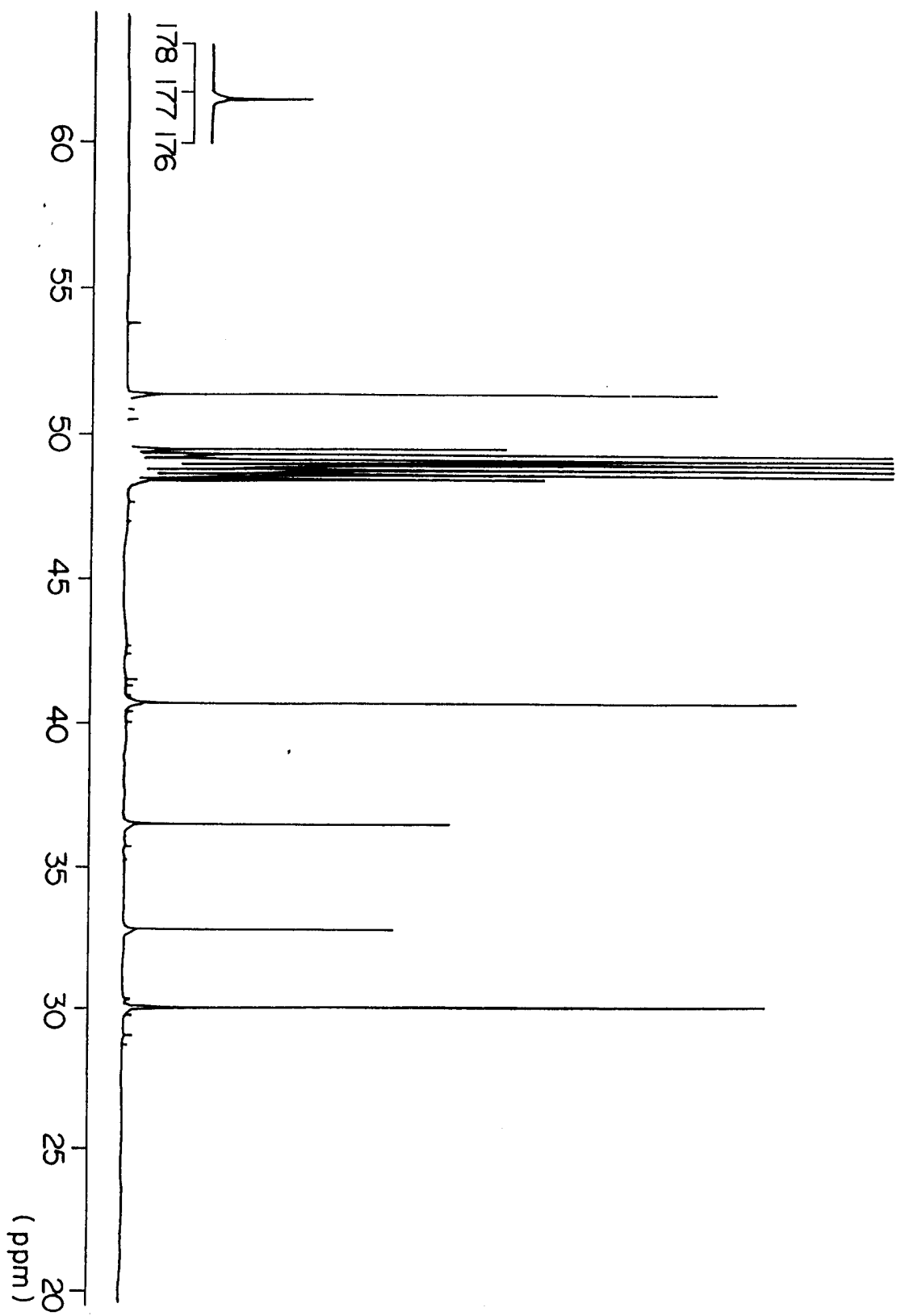
1 / 4

911-9836A

第2圖

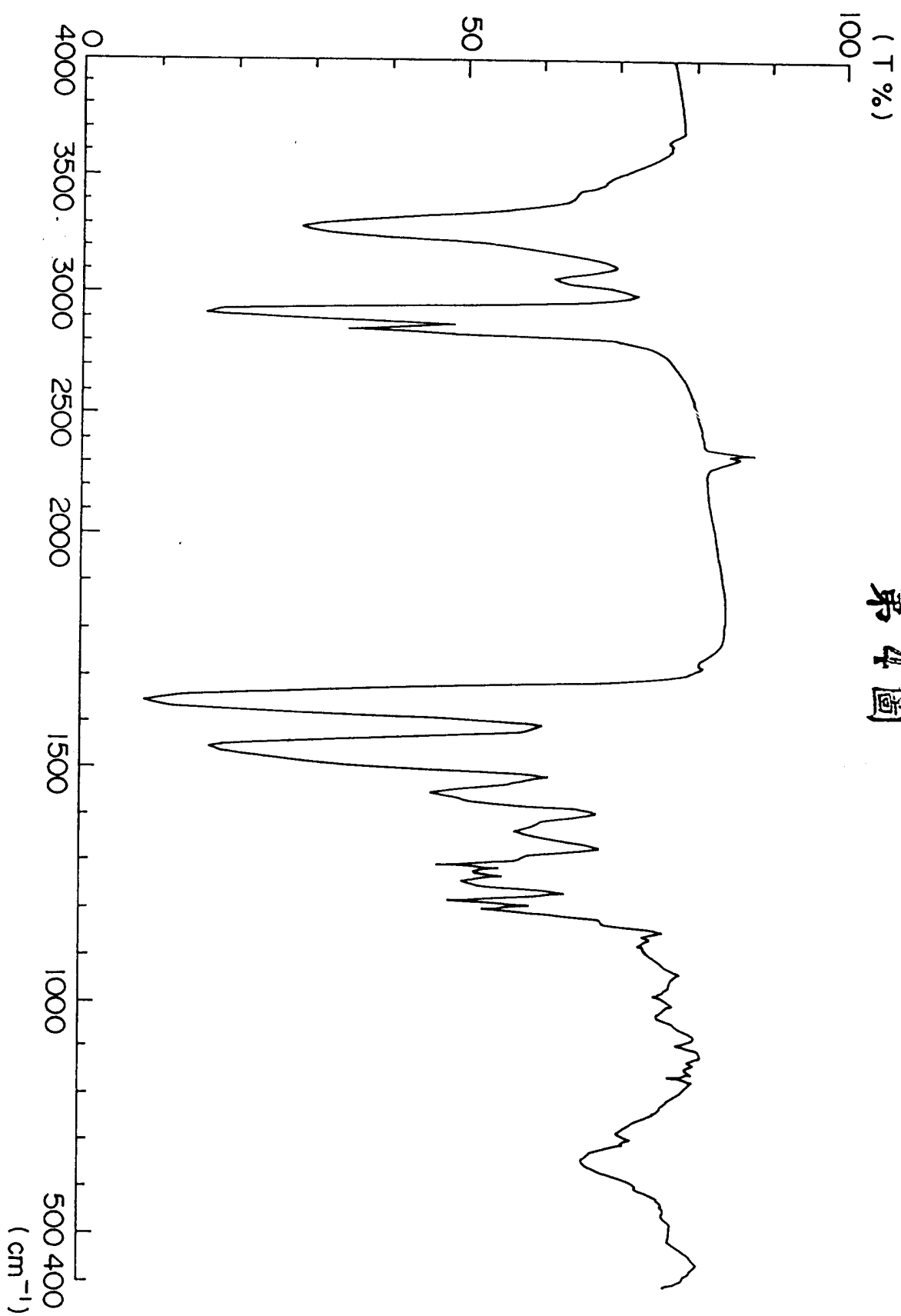


第3圖



205559

第4圖



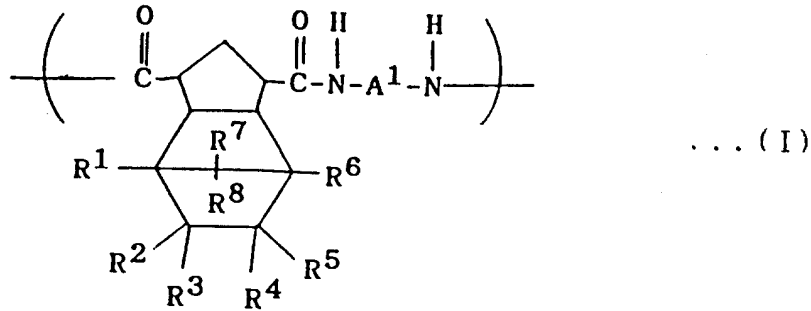
4 / 4

205559

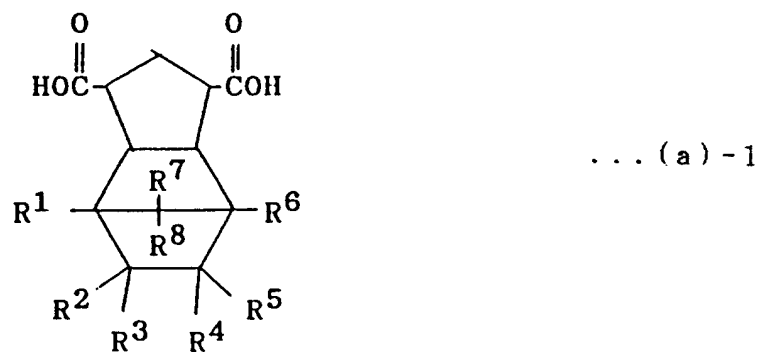
四、中文發明摘要（發明之名稱：

新穎聚醯胺及其製法

一種含化學式 (I) 重複單元的聚醯胺，



其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 與 R^8 各自為氫原子或經基，且 A^1 是具有 4 至 12 個碳原子之烴基；以及一種用於生產含化學式 (I) 重複單元之聚醯胺的方法，這包括使含化學 (a)-1 脂環族二羧酸的二羧酸，



其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 與 R^8 如化學式 (I) 定義，以及化學式 (b)-1 的二胺進行縮聚反應，



其中 A^1 如化學式 (I) 所定義。

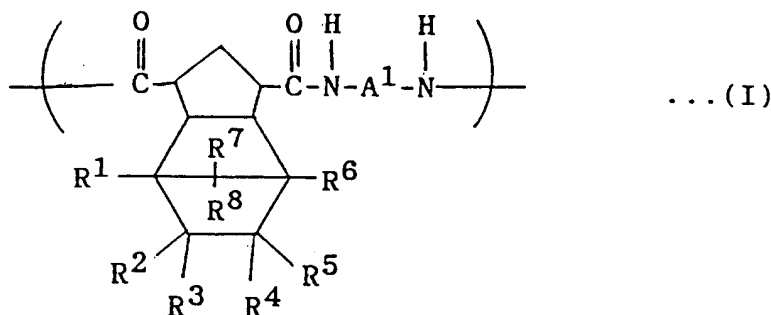
附註：本案已向 日本 國（地區）申請專利、申請日期：

索號：

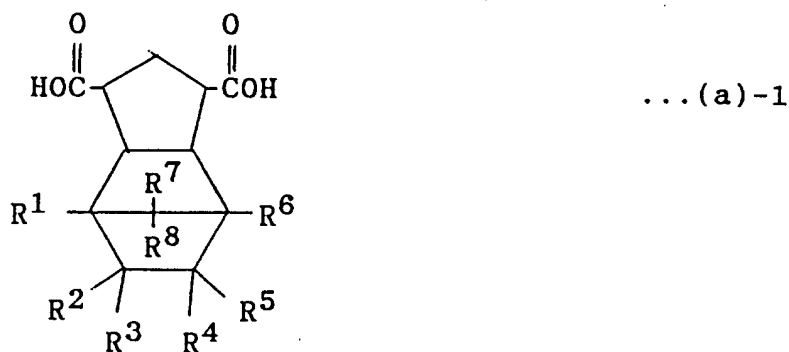
特願平 2-249282 (1990.9.19)
特願平 2-408937 (1990.12.28)
特願平 2-408938 (1990.12.28)

四、英文發明摘要 (發明之名稱: NOVEL POLYAMIDE AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF)

A polyamide comprising a recurring unit of the formula (I),



wherein each of R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and R^8 is independently a hydrogen atom or a hydroxyl group, and A^1 is a hydrocarbon group, having 4 to 12 carbon atoms; and a process for the production of a polyamide comprising the recurring unit of the formula (I), which comprises subjecting to a polycondensation reaction a dicarboxylic acid comprising an alicyclic dicarboxylic acid of the formula (a)-1,



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

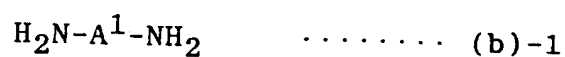
裝

訂

綠

四 英文發明摘要 (發明之名稱:)

wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and R^8 are
as defined in the formula (I),
and a diamine of the formula (b)-1,



wherein A^1 is as defined in the formula (I).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

綴

附註：本案已向

國 (地區) 申請專利、申請日期：

案號：

205559

82年2月5日 修正
補充

公告

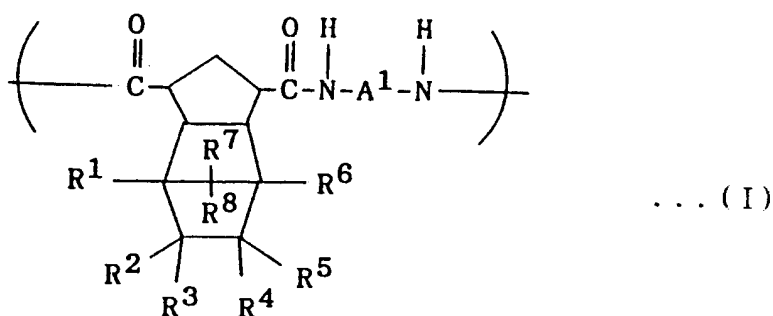
A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

第 80107356 號「新穎聚醯胺及其製法」專利案

(82年 2月修正)

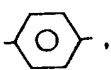
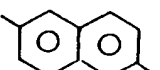
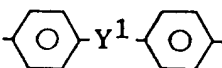
1. 一種聚醯胺，其含化學式 (I) 重覆單元，



其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 與 R^8 各自為氫原子或經基，而且 A^1 是具有 4 至 12 個碳原子之經基。

2. 如申請專利範圍第 1 項的聚醯胺，其主要是含有化學式 (I) 的重覆單元。
3. 如申請專利範圍第 1 項的聚醯胺，其實際上是由化學式 (I) 的重覆單元所組成。
4. 一種共聚醯胺，其主要包括上述化學式 (I) 重覆單元以及化學式 (II) 重覆單元，



其中 Ar^1 是選自 ,  與 

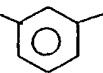
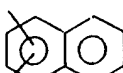
六、申請專利範圍

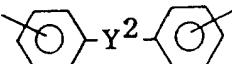
的二價芳香基，其中 Y^1 是 $-CH_2-$ ， $-O-$ 或 $-CO-$ ，且 A^1 是具有 4 至 12 個碳原子之烴基，化學式 (I) 重覆單元的份量以全部化學式 (I) 與 (II) 重覆單元的總份量為基準為 99 到 40 莫耳%，化學式 (II) 重覆單元的份量以全部化學式 (I) 與 (II) 重覆單元的總份量為基準是 1 到 60 莫耳%。

5. 如申請專利範圍第 4 項的聚醯胺，其實際上是由化學式 (I) 重覆單元與化學式 (II) 重覆單元所組成。

6. 一種共聚醯胺，其主要含化學式 (I) 重覆單元與化學式 (III) 重覆單元，



其中 Ar^2 是選自於 , , ,

(不包括 2,6-次苯基) 與  (不包括 4,4'-

型) 的二價芳香基，其中 Y^2 是 $-CH_2-$ ， $-O-$ 或 $-CO-$ ，

且 A^1 是具有 4 至 12 個碳原子之二價烴基，化學式 (I) 重覆單元的份量以化學式 (I) 與 (III) 重覆單元的全部份量為基準是 99 到 1 莫耳%，化學式 (III) 的份量以化學式 (I) 與 (III) 重覆單元的全部份量為基準是 1 到 99 莫耳%。

7. 如申請專利範圍第 6 項的聚醯胺，其主要含化學式

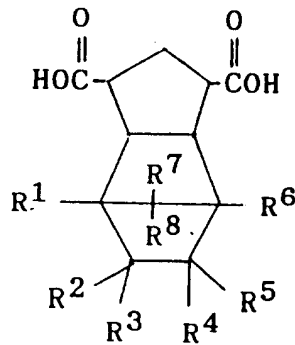
(I) 重覆單元與化學式 (III) 重覆單元，此外，以全部

205559

六、申請專利範圍

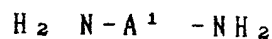
重覆單元為基準，又包含少於50莫耳%的化學式(II)重覆單元。

8. 如申請專利範圍第6項的共聚醯胺，其實際上是有化學式(I)重覆單元與化學式(III)重覆單元所組成。
9. 一種生產含化學式(I)重覆單元之聚醯胺的方法，包括使一種含化學式(a)-1脂環二羧酸的二羧酸，



... (a) - 1

其中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 與 R^8 如化學式(I)所定義，與化學式(b)-1的二胺進行縮聚反應，



... (b) - 1

其中 A^1 如化學式(I)所定義。

- 10 如申請專利範圍第9項的方法，其中二羧酸主要包括化學式(a)-1的脂環二羧酸。
- 11 如申請專利範圍第9項的方法，其中二羧酸實際上是由化學式(a)-1的脂環二羧酸所組成。
- 12 一種生產主要含化學式(I)重覆單元與化學式(II)重覆單元之共聚醯胺的方法，包括使主要含化學式(a)-1脂環族二羧酸的二羧酸和化學式(a)-2的第一芳香族

205559

六、申請專利範圍

二羧酸，



其中 Ar^1 如化學式 (II) 所定義，

與化學式 (b)-1 的二胺進行縮聚反應。

13 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中二羧酸實際上是由化學式 (a)-1 的脂環族二羧酸與化學式 (a)-2 的第一芳香族二羧酸所組成。

14 一種生產主要含化學式 (I) 重覆單元與化學式 (III) 重覆單元之共聚醯胺的方法，包括使主要含化學式 (a)-1 脂環族二羧酸的二羧酸和化學式 (a)-3 的第二芳香族二羧酸，



其中 Ar^2 如化學式 (III) 所定義，

與化學式 (b)-1 的二胺進行縮聚反應。

15 如申請專利範圍第 14 項的方法，其中二羧酸，以全部二羧酸的份量為基準，另外還含有少於 50 莫耳 % 的第一芳香族二羧酸。

16 如申請專利範圍第 14 項的方法，其中二羧酸實際上由化學式 (a)-1 的脂環族二羧酸與化學式 (a)-3 的第二芳香族二羧酸所組成。