



(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 202328284 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：111143038

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08G65/40 (2006.01)

(30)優先權：2021/11/18 日本

2021-187925

(71)申請人：日商本州化學工業股份有限公司 (日本) HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：橋川明弘 HASHIKAWA, AKIHIRO (JP)；下田智明 SHIMODA, TOMOAKI (JP)；
中野泰宏 NAKANO, YASUHIRO (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：6 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

聚醚腈的製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種以實用的聚合速度製造具有高分子量之聚醚腈的方法。在聚醚腈的製造方法中，係在鹼性化合物的存在下使芳香族二羥基化合物組成物(I)與二鹵苄腈化合物組成物(II)進行聚縮合反應，其中，前述芳香族二羥基化合物組成物(I)含有芳香族二羥基化合物(I-a)與芳香族單羥基化合物(I-b)，並且相對於(I-a)與(I-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol%的範圍含有(I-a)，以 1 至 0.005mol%的範圍含有(I-b)；前述二鹵苄腈化合物組成物(II)含有二鹵苄腈化合物(II-a)與單鹵苄腈化合物(II-b)，並且相對於(II-a)與(II-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol%的範圍含有(II-a)，以 1 至 0.005mol%的範圍含有(II-b)。

The present invention provides a method of producing polyethernitrile having a high molecular weight at a practical polymerization rate. In a method of producing polyethernitrile, an aromatic dihydroxy compound composition (I) and a dihalobenzonitrile compound composition (II) perform polycondensation reaction in the presence of a basic compound, wherein the aromatic dihydroxy compound composition (I) contains an aromatic dihydroxy compound (I-a) and an aromatic monohydroxy compound (I-b) and, with respect to the total of (I-a) and (I-b), contains (I-a) in the range of 99.0 to 99.995 mol% and contains (I-b) in the range of 1 to 0.005 mol%; the dihalobenzonitrile compound composition (II) contains a dihalobenzonitrile compound (II-a) and a monohalobenzonitrile compound (II-b) and, with respect to the total of (II-a) and (II-b), contains (II-a) in the range of 99.0 to 99.995 mol% and contains (II-b) in the range of 1 to 0.005 mol%.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚醚腈的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD OF PRODUCING POLYETHERNITRILE

【中文】

本發明係提供一種以實用的聚合速度製造具有高分子量之聚醚腈的方法。在聚醚腈的製造方法中，係在鹼性化合物的存在下使芳香族二羥基化合物組成物(I)與二鹵苄腈化合物組成物(II)進行聚縮合反應，其中，前述芳香族二羥基化合物組成物(I)含有芳香族二羥基化合物(I-a)與芳香族單羥基化合物(I-b)，並且相對於(I-a)與(I-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol% 的範圍含有(I-a)，以 1 至 0.005mol% 的範圍含有(I-b)；前述二鹵苄腈化合物組成物(II)含有二鹵苄腈化合物(II-a)與單鹵苄腈化合物(II-b)，並且相對於(II-a)與(II-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol% 的範圍含有(II-a)，以 1 至 0.005mol% 的範圍含有(II-b)。

【英文】

The present invention provides a method of producing polyethernitrile having a high molecular weight at a practical polymerization rate. In a method of producing polyethernitrile, an aromatic dihydroxy compound composition (I) and a dihalobenzonitrile compound composition (II) perform polycondensation reaction in the presence of a basic compound, wherein the aromatic dihydroxy compound composition (I) contains an aromatic dihydroxy compound (I-a) and an aromatic monohydroxy compound (I-b) and, with respect to the total of (I-a) and (I-b), contains

(I-a) in the range of 99.0 to 99.995 mol% and contains (I-b) in the range of 1 to 0.005 mol%; the dihalobenzonitrile compound composition (II) contains a dihalobenzonitrile compound (II-a) and a monohalobenzonitrile compound (II-b) and, with respect to the total of (II-a) and (II-b), contains (II-a) in the range of 99.0 to 99.995 mol% and contains (II-b) in the range of 1 to 0.005 mol%.

【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】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚醚腈的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD OF PRODUCING POLYETHERNITRILE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於以實用的聚合速度製造具有高分子量之聚醚腈的方法。

【先前技術】

【0002】 就芳香族醚系共聚物而言，其不僅耐熱性、阻燃性、耐化學藥品性、機械強度優異，而且還為熱塑性，並且能夠藉由加熱來進行熔融成形，所以，其為可藉由射出成形、擠壓成形、加熱壓縮成形等成形方法來得到絲線(filament)、薄膜(film)、薄片(sheet)、軟管(tube)、管路(pipe)、圓棒等各種成形品的有用的樹脂之一。

關於(共)聚合物，一般而言，除了作為樹脂材料之外，係在經加熱熔融混練後製成顆粒(pellet)或小片(chip)等成形用材料(樹脂組成物)然後再將其加工成各種成形品，芳香族醚系共聚物係有用於作為成形用材料(樹脂組成物)的基礎樹脂。

然而，以芳香族二羥基化合物與二鹵苄腈(Dihalobenzonitrile)化合物作為原料進行聚合而成之聚醚腈(例如專利文獻 1、2)，係由於各自之原料純度或雜質含量之不同，而有聚合速度或可達成之分子量受到大幅影響之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

專利文獻 1：日本特開昭 60-147439 號公報

專利文獻 2：日本特開昭 61-055120 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 本發明之課題在於提供一種以實用的聚合速度製造具有高分子量之聚醚腈的方法。

[用以解決課題之技術手段]

【0005】 本發明人係為了解決上述課題而進行精心探討，結果發現，藉由使用在特定範圍內具有原料雜質中的特定化合物之原料來進行聚合，能夠以實用的聚合速度得到高分子量的聚醚腈，因而完成本發明。

【0006】 本發明係如下列所說明。

1. 一種聚醚腈的製造方法，其係在鹼性化合物的存在下使芳香族二羥基化合物組成物(I)與二鹵苳腈化合物組成物(II)進行聚縮合反應，

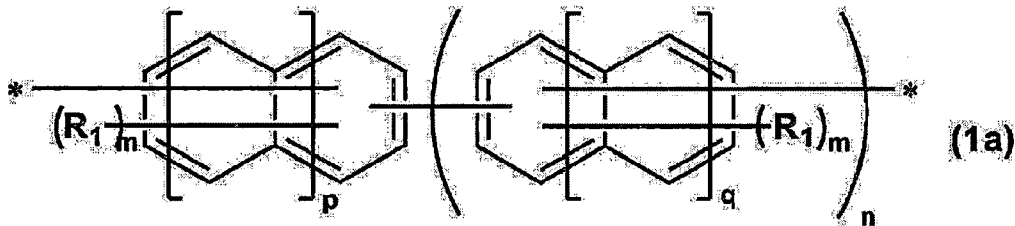
其中，前述芳香族二羥基化合物組成物(I)含有芳香族二羥基化合物(I-a)與芳香族單羥基化合物(I-b)，並且相對於(I-a)與(I-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol% 的範圍含有(I-a)，以 1 至 0.005mol% 的範圍含有(I-b)；

前述二鹵苳腈化合物組成物(II)含有二鹵苳腈化合物(II-a)與單鹵苳腈化合物(II-b)，並且相對於(II-a)與(II-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol% 的範圍含有(II-a)，以 1 至 0.005mol% 的範圍含有(II-b)。

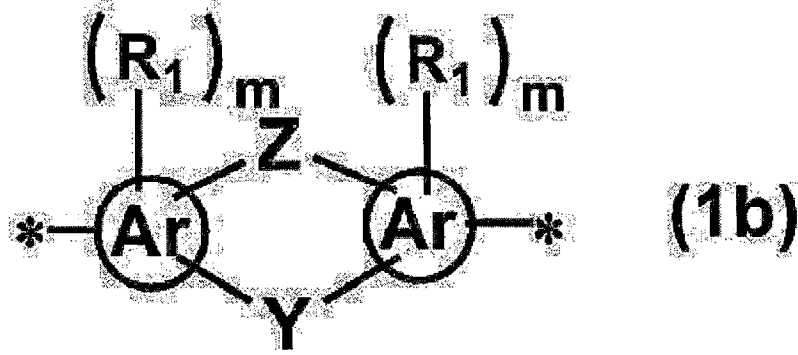
2. 如 1. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述芳香族二羟基化合物(I-a)為下述通式(1)所表示之化合物，前述芳香族單羟基化合物(I-b)為下述通式(2)所表示之化合物，前述二鹵苄腈化合物(II-a)為下述通式(3)所表示之化合物，前述單鹵苄腈化合物(II-b)為下述通式(4)所表示之化合物，



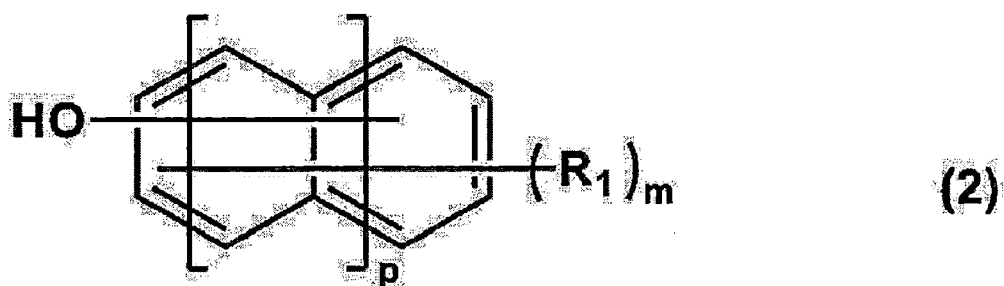
式中，R 表示下述通式(1a)或下述通式(1b)所表示之 2 價基，



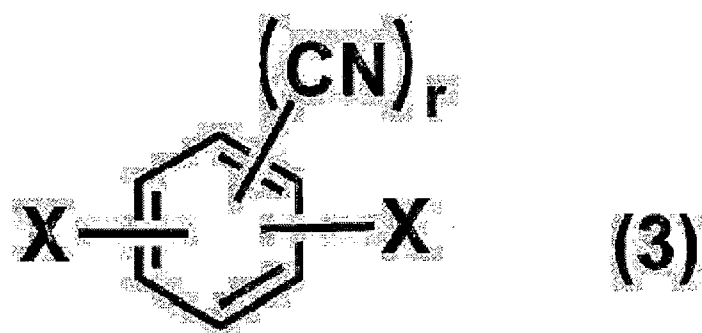
式中，R₁ 分別獨立地表示碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基、苯基、苯氧基、或碳原子數 7 至 10 的苯基烷基，m 表示 0 至 4 的整數，n 表示 0 或 1，p 及 q 分別獨立地表示 0、1 或 2，*分別表示鍵結位置，



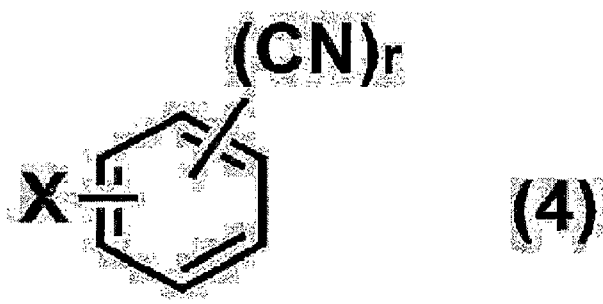
式中， R_1 及 m 係與通式(1a)中的定義相同， Y 表示氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 15 的亞烷基、碳原子數 2 至 15 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 15 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、伸苯基、或亞苳基， Z 表示氧原子、硫原子或無橋聯， Ar 分別獨立地表示碳原子數 6 至 8 的芳基，*分別表示鍵結位置，



式中， R_1 、 m 、 p 係與通式(1a)中的定義相同，

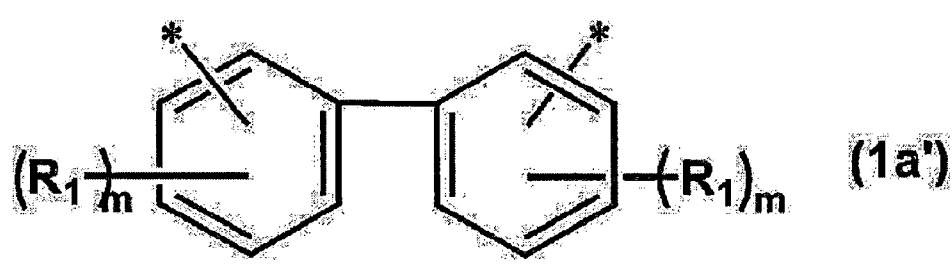


式中， X 分別獨立地表示鹵素原子， r 表示 1 至 4 的整數，

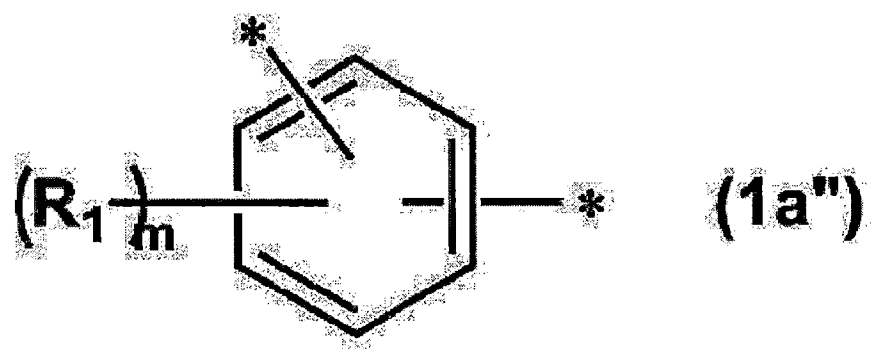


式中， X 及 r 係與通式(3)中的定義相同。

3. 如 2. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述通式(1)所表示之化合物中的 R 為下述通式(1a')或下述通式(1a'')，前述通式(2)所表示之化合物中的 p 為 0，前述通式(3)所表示之化合物及前述通式(4)所表示之化合物中的 r 為 1，



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同，



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同。

4. 如 2. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述芳香族二羥基化合物(I-a)為 4,4'-聯苯酚，前述芳香族單羥基化合物(I-b)為苯酚，前述二鹵苳腈化合物(II-a)為 2,6-二氯苳腈，前述單鹵苳腈化合物(II-b)為 2-氯苳腈。

5. 如 1. 所述之聚醚腈的製造方法，其中，於前述芳香族二羥基化合物組成物(I)中，相對於芳香族二羥基化合物組成物(I)整體，前述芳香族二羥基化合物(I-a)之含量為 99.0 重量%以上；於前述二鹵苳腈化合物組成物(II)中，相對於二鹵苳腈化合物組成物(II)整體，前述二鹵苳腈化合物(II-a)之含量為 99.0 重量%以上。

6. 如 1. 至 5. 中任一項所述之聚醚腈的製造方法，其中，所得到之聚醚腈的還原黏度為 2.0 以上。

[發明之效果]

【0007】 根據本發明之聚醚腈的製造方法，能夠以實用的聚合速度得到高分子量的聚醚腈，故極為有用。

【圖式簡單說明】 無。

【實施方式】

【0008】 本發明為一種聚醚腈的製造方法，係在鹼性化合物的存在下使芳香族二羥基化合物組成物(I)與二鹵苳腈化合物組成物(II)進行聚縮合反應，其中，前述芳香族二羥基化合物組成物(I)含有芳香族二羥基化合物(I-a)與芳香族單羥基化合物(I-b)，並且相對於(I-a)與(I-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol%的範圍含有(I-a)，以 1 至 0.005mol%的範圍含有(I-b)；前述二鹵苳腈化合物組成物(II)含有

二鹵苳腈化合物(II-a)與單鹵苳腈化合物(II-b)，並且相對於(II-a)與(II-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol%的範圍含有(II-a)，以 1 至 0.005mol%的範圍含有(II-b)。

芳香族單經基化合物及單鹵苳腈化合物皆為聚醚腈的聚縮合反應停止劑，若使用上述範圍的含量之芳香族二經基化合物組成物(I)與二鹵苳腈化合物組成物(II)，則能夠以實用的聚合速度得到高分子量的聚醚腈。

【0009】〈芳香族二經基化合物組成物(I)〉

本發明之芳香族二經基化合物組成物(I)含有芳香族二經基化合物(I-a)與芳香族單經基化合物(I-b)，並且相對於(I-a)與(I-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol%的範圍含有(I-a)，以 1 至 0.005mol%的範圍含有(I-b)。

本發明之芳香族二經基化合物組成物(I)中，相對於(I-a)與(I-b)之合計，芳香族二經基化合物(I-a)的含量較佳係 99.5 至 99.995mol%的範圍，尤佳係 99.6 至 99.995mol%的範圍，特佳係 99.7 至 99.995mol%的範圍。

本發明之芳香族二經基化合物組成物(I)中，相對於(I-a)與(I-b)之合計，芳香族單經基化合物(I-b)的含量較佳係 0.5 至 0.005mol%的範圍，尤佳係 0.4 至 0.005mol%的範圍，特佳係 0.3 至 0.005mol%的範圍。

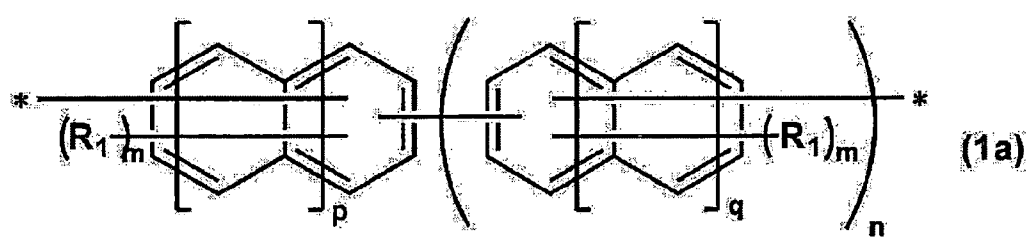
前述芳香族二經基化合物組成物(I)亦可含有芳香族二經基化合物(I-a)與芳香族單經基化合物(I-b)以外的雜質成分。相對於芳香族二經基化合物組成物(I)整體，芳香族二經基化合物(I-a)之含量較佳為 99.0 重量%以上，尤佳為 99.5 重量%以上，更佳為 99.7 重量%以上，特佳為 99.8 重量%以上。

【0010】〈芳香族二經基化合物(I-a)〉

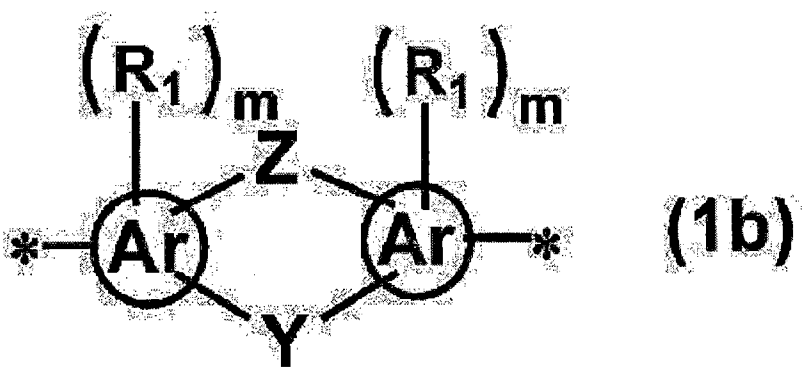
本發明中，芳香族二經基化合物(I-a)包括具有 2 個經基之所有芳香族化合物，其中，較佳為下述通式(1)所表示之化合物。



式中，R 表示下述通式(1a)或下述通式(1b)所表示之 2 價基，



式中，R₁ 分別獨立地表示碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基、苯基、苯氧基或碳原子數 7 至 10 的苯基烷基，m 表示 0 至 4 的整數，n 表示 0 或 1，p 及 q 分別獨立地表示 0、1 或 2，*分別表示鍵結位置，



式中，R₁ 及 m 係與通式(1a)中的定義相同，Y 表示氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 15 的亞烷基、碳原子數 2 至 15 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 15 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、伸苯基或亞萑基，Z 表示

氧原子、硫原子或無橋聯，Ar 分別獨立地表示碳原子數 6 至 8 的芳基，*分別表示鍵結位置。

【0011】 通式(1a)中的 R_1 分別獨立地表示碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基、苯基、苯氧基或碳原子數 7 至 10 的苯基烷基，較佳為碳原子數 1 至 4 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基或苯基，尤佳為碳原子數 1 至 4 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基或苯基，特佳為碳原子數 1 的烷基(亦即甲基)。

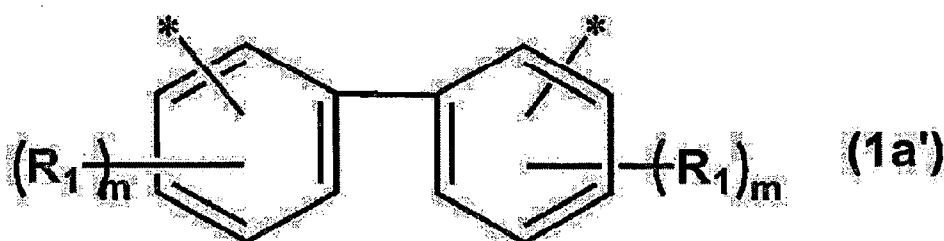
此外，「碳原子數 7 至 10 的苯基烷基」意指以苯基-碳原子數 1 至 4 的伸烷基所表示之基。「碳原子數 1 至 4 的伸烷基」意指碳原子數 1 至 4 之直鏈狀的伸烷基或碳原子數 3 或 4 之分枝鏈狀的伸烷基。碳原子數 1 至 4 的伸烷基較佳為碳原子數 1 的伸烷基(亞甲基)或碳原子數 3 之分枝鏈狀的伸烷基，尤佳為亞甲基或亞異丙基。

通式(1a)中的 m 表示 0 至 4 的整數，較佳為 0、1 或 2 的整數，尤佳為 0 或 1，特佳為 0。

通式(1a)中的 n 表示 0 或 1，較佳為 1。

通式(1a)中的 p 及 q 分別獨立地表示 0、1 或 2，較佳為 0 或 1，特佳為 0。

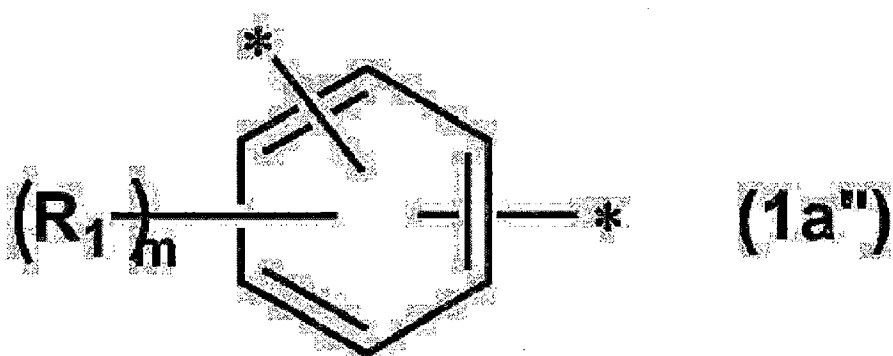
n 為 1 且 p 及 q 為 0 時之上述式(1a)係如下述通式(1a')所表示。



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同。

通式(1a')中之與通式(1)的 OH 鍵結之位置，係相對於 2 個苯環的直接鍵結位置，而較佳為鄰位或對位，特佳為對位。 m 為 1 或 2 時， R_1 的鍵結位置係相對於 2 個苯環的直接鍵結位置而較佳為間位。 R_1 及 m 的較佳樣態係與通式(1a)相同。

n 、 p 及 q 為 0 時之通式(1a)係如下述通式(1a'')所表示。



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同。

通式(1a'')中之與通式(1)的 OH 鍵結之位置，係相對於另一方的鍵結位置，而較佳為對位或間位，特佳為對位。 R_1 及 m 的較佳樣態係與通式(1a)相同。

通式(1b)中的 R_1 及 m 係與通式(1a)中的定義相同，較佳樣態亦相同。

通式(1b)中的 Y 係表示氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 15 的亞烷基、碳原子數 2 至 15 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 15 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、伸苯基、或亞苐基，前述碳原子數 5 至 15 的亞環烷基亦可含有作為分枝鏈的烷基。具體而言，亞環烷基可列舉例如：亞環戊基(碳原子數 5)、亞環己基(碳原子數 6)、3-甲基亞環己基(碳原子數 7)、4-甲基亞環己基(碳原子數 7)、3,3,5-三甲基亞環己基(碳原子數 9)、亞環庚基(碳原子數 7)、亞環十二基(碳原子數 12)等。

通式(1b)中的 Y 較佳為磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 6 的亞烷基、碳原子數 2 至 6 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 12 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、仲苯基、或亞苄基，尤佳為磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 3 的亞烷基、碳原子數 2 或 3 的含氟之亞烷基、碳原子數 6 至 12 的亞環烷基、苯基亞甲基或亞苄基，更佳為碳原子數 3 的亞烷基(亦即亞丙基)、碳原子數 3 的含氟之亞烷基(亦即含氟之亞丙基)、碳原子數 6 至 12 的亞環烷基、亞苄基，特佳為 2,2'-亞異丙基、2,2'-六氟亞異丙基、亞環己基、3,3,5-三甲基亞環己基、亞環十二基、亞苄基。

通式(1b)中的 Z 係表示氧原子、硫原子或無橋聯，較佳為氧原子或無橋聯，尤佳為無橋聯。

通式(1b)中的 Ar 係表示碳原子數 6 至 8 的芳基，尤佳為碳原子數 6 的芳基。

通式(1)中的 R 較佳為通式(1a)所表示之 2 價基，尤佳為通式(1a')所表示之 2 價基或通式(1a'')所表示之 2 價基，特佳為通式(1a')所表示之 2 價基。

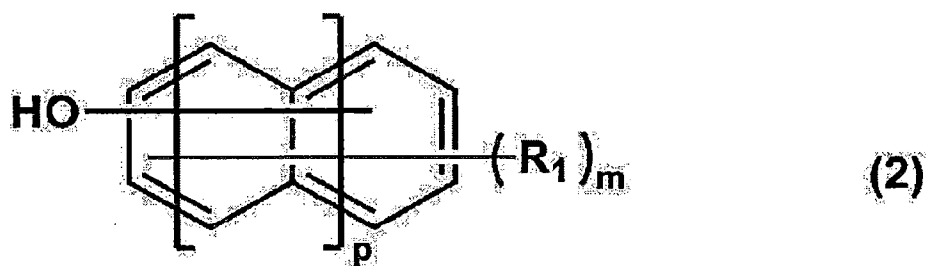
【0012】 具體而言，本發明中的芳香族二羟基化合物(I-a)可列舉例如：對苯二酚(Hydroquinone)、間苯二酚(Resorcin)、2-苯基對苯二酚、4,4'-聯苯酚、3,3'-聯苯酚、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,1'-聯-2-萘酚、2,2'-聯-1-萘酚、1,3-雙[1-甲基-1-(4-羟基苯基)乙基]苯、1,4-雙[1-甲基-1-(4-羟基苯基)乙基]苯、1,3-(4-羟基苄醯基苯)、1,4-(4-羟基苄醯基苯)、1,3-雙(4-羟基苯氧基)苯、1,4-雙(4-羟基苯氧基)苯、1,4-雙(4-羟基苯基)苯、1,3-雙(4-羟基苯基)苯、4,4'-亞異丙基聯苯酚(Bis-A)、2,2-雙(4-羟基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-雙羟基二苯基酮、4,4'-雙羟基二苯基砜、4,4'-二羟基二苯醚、雙(4-羟基苯基)甲烷、9,9-雙(4-羟基苯基)蒽、9,9-雙(3-苯基-4-羟基苯基)蒽、9,9-雙(3,5-二苯基-4-羟基苯基)蒽、9,9-雙(4-羟基-3-甲基苯基)蒽、9,9-雙(4-羟基-3,5-二甲基苯基)蒽、9,9-雙(4-羟基-3-環己基苯基)蒽、

4,4'-亞異丙基雙(2-苯基苯酚)、雙酚 Z(亦即 1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷)、雙酚 TMC(亦即 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷)、1,1-雙(4-羥基苯基)環十二烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷等。此等化合物係使用至少 1 種，可僅使用 1 種或組合使用 2 種以上。

當中，較佳為選自對苯二酚、間苯二酚及 4,4'-聯苯酚中的至少 1 種，尤佳為對苯二酚、間苯二酚或 4,4'-聯苯酚，特佳為 4,4'-聯苯酚。

【0013】〈芳香族單羥基化合物(I-b)〉

本發明中，芳香族單羥基化合物(I-b)包括具有 1 個羥基之所有芳香族化合物，其中，較佳為下述通式(2)所表示之化合物。



式中， R_1 、 m 、 p 係與通式(1a)中的定義相同。

通式(2)中之 R_1 、 m 、 p 的較佳樣態係與通式(1a)相同。

通常，芳香族單羥基化合物，係作為目的之芳香族二羥基化合物的原料，視情況而作為精製溶劑來使用或於反應中副生成，並且依據反應或精製條件而作為雜質在製品的芳香族二羥基化合物中含有特定量。

具體而言，本發明中的芳香族單羥基化合物(I-b)可列舉例如：苯酚、甲酚、丁基化苯酚、苯基苯酚、苯氧酚、苄酚、異丙苯酚、萘酚。

【0014】於本發明之製造方法中，於進行聚縮合反應時，只要芳香族二羥基化合物組成物(I)滿足上述含量即可。亦即，關於芳香族二羥基化合物組成物(I)，可預先準備滿足上述含量之組成物並供給至聚縮合反應裝置，亦可將含量比相異之複數種芳香族二羥基化合物組成物(I)供給至聚縮合反應裝置內，並以使該反應裝置內所含有之芳香族二羥基化合物組成物(I)整體的含量比滿足上述含量之方式供給至聚縮合反應裝置。

【0015】〈二鹵苳腈化合物組成物(II)〉

本發明之二鹵苳腈化合物組成物(II)含有二鹵苳腈化合物(II-a)與單鹵苳腈化合物(II-b)，並且相對於(II-a)與(II-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol%的範圍含有(II-a)，以 1 至 0.005mol%的範圍含有(II-b)。

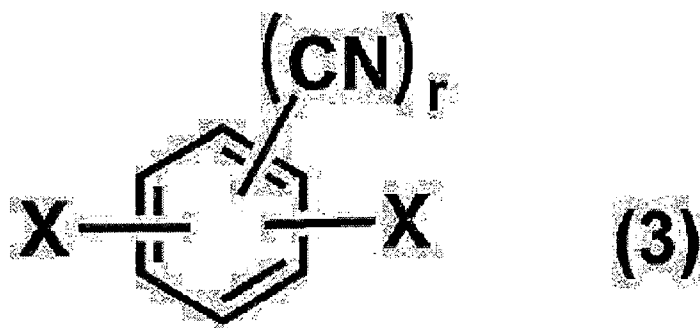
本發明之二鹵苳腈化合物組成物(II)中，相對於(II-a)與(II-b)之合計，二鹵苳腈化合物(II-a)的含量較佳係 99.5 至 99.995mol%的範圍，尤佳係 99.6 至 99.995mol%的範圍，特佳係 99.7 至 99.995mol%的範圍。

本發明之二鹵苳腈化合物組成物(II)中，相對於(II-a)與(II-b)之合計，單鹵苳腈化合物(II-b)的含量較佳係 0.5 至 0.005mol%的範圍，尤佳係 0.4 至 0.005mol%的範圍，特佳係 0.3 至 0.005mol%的範圍。

本發明之二鹵苳腈化合物組成物(II)亦可含有二鹵苳腈化合物(II-a)與單鹵苳腈化合物(II-b)以外的雜質成分。相對於二鹵苳腈化合物組成物(II)整體，二鹵苳腈化合物(II-a)之含量較佳為 99.0 重量%以上，尤佳為 99.5 重量%以上，更佳為 99.7 重量%以上，特佳為 99.8 重量%以上。

【0016】〈二鹵苳腈化合物(II-a)〉

二鹵苳腈化合物(II-a)包括具有 2 個鹵素基之所有苳腈化合物，其中，較佳為下述通式(3)所表示之化合物。



式中，X 分別獨立地表示鹵素原子，r 表示 1 至 4 的整數。

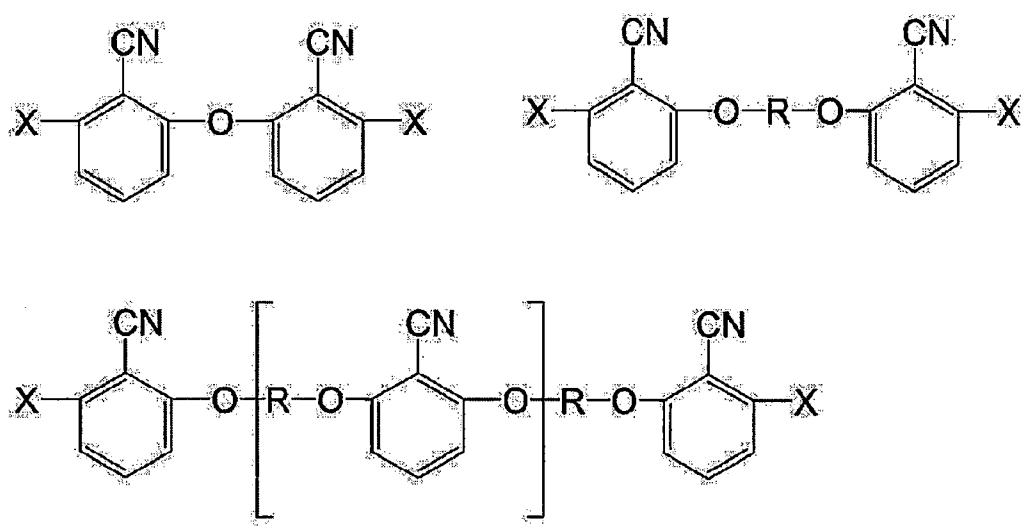
上述通式(3)中的 X 分別獨立地表示鹵素原子，較佳係分別獨立地表示氯原子、溴原子或碘原子，尤佳分別獨立地表示氯原子或溴原子，特佳皆為氯原子。

上述通式(3)中的 r 係表示 1 至 4 的整數，較佳為 1 或 2，尤佳為 1。於 r 為 1 之情形時，較佳為鹵素原子鍵結於氰基的兩鄰位之結構樣態。

【0017】 具體而言，本發明之二鹵苳腈化合物(II-a)可列舉例如：2,6-二氟苳腈、2,5-二氟苳腈、2,4-二氟苳腈、2,6-二氯苳腈、2,5-二氯苳腈、2,4-二氯苳腈、2,6-二溴苳腈、2,5-二溴苳腈、2,4-二溴苳腈、2,6-二硝基苳腈、2,5-二硝基苳腈、2,4-二硝基苳腈、1,4-二氯-2,5-二氰基苯。此外，亦可為此等之反應性衍生物。此等中，從反應性及經濟性等之觀點來看，係適合使用 2,6-二氟苳腈及 2,6-二氯苳腈。亦可組合使用 2 種以上之此等化合物。

以從 2,6-二鹵苳腈所衍生之結構為例來列舉時，上述所謂反應性衍生物係指下述式所表示般之可與芳香族二羥基化合物進行反應的化合物，此等意指由 2 個

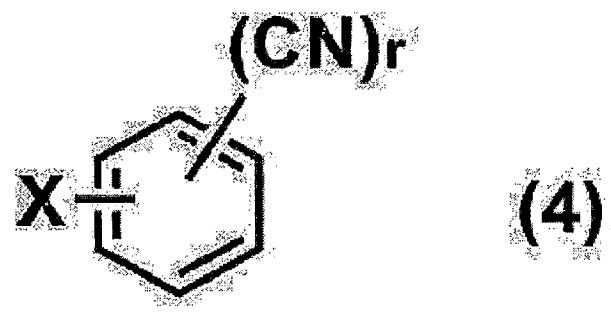
2,6-二鹵苳腈或是由 2,6-二鹵苳腈與芳香族二羥基化合物進行反應所衍生之化合物。



式中，R 係與通式(1)中的定義相同，X 係與通式(3)中的定義相同。

【0018】 〈單鹵苳腈化合物(II-b)〉

本發明中，單鹵苳腈化合物(II-b)包括具有 1 個鹵素基之所有苳腈化合物，其中，較佳為下述通式(4)所表示之化合物。



式中，X 及 r 係與通式(3)中的定義相同。

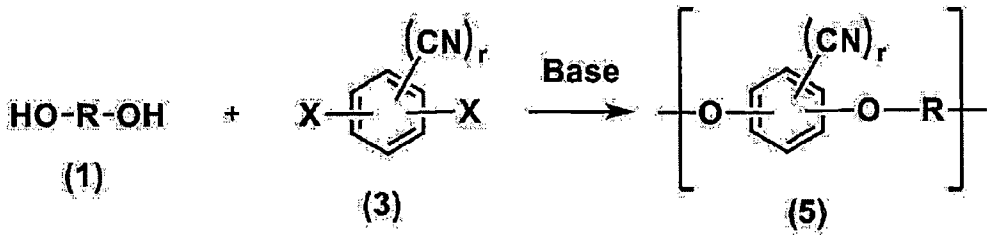
通常，二鹵苳腈化合物(II-a)係藉由如二鹵甲苯般之鹵化烷基苯類的氨氧化或是苳腈的鹵化等公知的方法來製造。單鹵苳腈化合物(II-b)係從各原料所含有

之單鹵素雜質所衍生或是於反應中副生成，並且依精製條件等而作為雜質在製品的二鹵苳腈化合物(II-a)中含有特定量。

具體而言，本發明之單鹵苳腈化合物(II-b)可列舉例如：3-氟苳腈、2-溴苳腈、2-氯苳腈、3-氯苳腈、2-氟苳腈、3-溴苳腈。

【0019】於本發明之製造方法中，於進行聚縮合反應時，只要二鹵苳腈化合物組成物(II)滿足上述含量即可。亦即，關於二鹵苳腈化合物組成物(II)，可預先準備滿足上述含量之組成物並供給至聚縮合反應裝置，亦可將含量比相異之複數種二鹵苳腈化合物組成物(II)供給至聚縮合反應裝置內，並以使該反應裝置內所含有之二鹵苳腈化合物組成物(II)整體的含量比滿足上述含量之方式供給至聚縮合反應裝置。

【0020】使「芳香族二羟基化合物組成物(I)中作為芳香族二羟基化合物(I-a)之通式(1)所表示之化合物」與「二鹵苳腈化合物組成物(II)中作為二鹵苳腈化合物(II-a)之通式(3)所表示之化合物」在鹼性化合物的存在下進行聚縮合反應之情形時，得到具有下述通式(5)所表示之重複單元的聚醚腈。將此時之反應式表示如下。



式中，R 係與通式(1)中的定義相同，X 及 r 係與通式(3)中的定義相同。

此外，亦可使用已預先合成之芳香族二羟基化合物組成物(I)的鹼金屬鹽與二鹵苳腈化合物組成物(II)來進行聚縮合反應。

於製造聚醚腈時，聚縮合反應係可將步驟分成「低聚物形成步驟(A)」與「聚合物化步驟(B)」並改變各自之反應方法來進行，亦可不特別區分步驟來進行。

上述低聚物形成步驟(A)，係在鹼性化合物存在下將芳香族二羥基化合物組成物(I)與二鹵苳腈化合物組成物(II)進行聚縮合反應以形成低聚物之步驟。在此，所謂低聚物並無特別限制，大致將聚合物還原黏度未達 1 之聚縮合反應物稱為低聚物。

上述聚合物形成步驟(B)，係將藉由步驟(A)所得到之低聚物更進行聚縮合反應以形成聚合物之步驟。此時，低聚物可直接使用步驟(A)的聚縮合反應液，亦可使用另外實施步驟(A)並進行單離後而得之低聚物。

聚縮合反應中，係包含將脫鹽反應時所產生之水分予以去除到系統外之操作。其操作方法可列舉例如：在與水形成共沸物之溶劑的存在下，以會進行脫鹽反應之溫度來進行反應，並在其間藉由與水形成共沸物之溶劑而從反應混合物中餾除水之方法。藉此，可將反應維持為實質上無水之狀態。使脫鹽反應開始進行之溫度，係依原料而不同，惟通常在 130°C 附近。例如，在使用芳香族二羥基化合物組成物(I)中作為芳香族二羥基化合物(I-a)的 4,4'-聯苯酚以及二鹵苳腈化合物組成物(II)中作為二鹵苳腈化合物(II-a)的 2,6-二氯苳腈、並使用碳酸鉀、且使用環丁砜(Sulfolane)(沸點 285°C)作為非質子性溶劑、還使用甲苯作為與水形成共沸物之溶劑時，反應溫度較適合為 130 至 170°C 的範圍。

此外，於持續進行反應時，較佳係一面去除由反應所生成之水並一面將反應系統內維持為實質上無水之狀態。在所生成之水的去除不充分時，會與二鹵苳腈化合物組成物(II)的成分進行反應並形成酚骨架的副產物，而僅生成低分子量的

生成物。亦即，為了得到高分子量的聚醚腈，反應系中較佳係實質上無水，較佳未達 0.5 重量%。

聚縮合反應係在非活性氣體環境(例如氮氣環境)中於大氣壓下進行，惟亦可在加壓下或減壓下進行。

【0021】 〈原料用量〉

於本發明之製造方法中，相對於二鹵苳腈化合物組成物(II)，以莫耳比計，較佳係在 0.99 至 1.005 的範圍內使用芳香族二羟基化合物組成物(I)，尤佳在 0.995 至 1.005 的範圍內使用，更佳在 0.998 至 1.002 的範圍內使用，特佳在 0.999 至 1.001 的範圍內使用。為了使上述步驟(B)的聚合速度達到最大程度，較佳係實質上以莫耳比 1.000 來使用芳香族二羟基化合物組成物(I)與二鹵苳腈化合物組成物(II)。

在將芳香族二羟基化合物組成物(I)與二鹵苳腈化合物組成物(II)分別假定為 100%純度的芳香族二羟基化合物(I-a)與二鹵苳腈化合物(II-a)且實質上以莫耳比 1.000 來使用時，作為各自之雜質之芳香族單羟基化合物(I-b)與單鹵苳腈化合物(II-b)的含量若為本發明的範圍，則能夠以實用的聚合速度來製造通式(5)所表示之重複數為 94 以上的聚合度之高分子量的聚合物。

所謂 94 以上的聚合度，於芳香族二羟基化合物(I-a)為 4,4'-聯苯酚且二鹵苳腈化合物(II-a)為 2,6-二鹵苳腈之情形時，意指使對氯酚溶液於 40°C之聚合物還原黏度成為 2 以上之值。

當芳香族單羟基化合物(I-b)與單鹵苳腈化合物(II-b)的含量超過本發明之上限的範圍 1mol%時，聚合速度降低，即使於長時間持續進行聚合，通式(3)所表示之重複數亦僅到達未達 94 之聚合度。

【0022】〈鹼性化合物〉

就鹼性化合物而言，只要是能促進脫鹽聚縮合反應且不會對品質帶來影響者即可，不論是有機或無機，皆可為任意的化合物，惟較佳是無機化合物，當中較佳為鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物，特佳為鹼金屬化合物。

有機鹼可列舉：氫氧化四甲基銨、三乙胺、N,N-二異丙基乙胺、1,1,3,3-四甲基胍(TMG: 1,1,3,3-tetramethyl Guanidine)、N,N-二甲基-4-胺基吡啶(DMAP: N,N-dimethyl-4-aminopyridine)、2,6-二甲基吡啶(2,6-lutidine)、吡啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、1,8-雙(二甲基胺基)萘(DMAN)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、第三丁基亞胺基-三(吡咯啶基)磷烷(*tert*-butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane)、第三丁基亞胺基-三(二甲基胺基)磷烷、2-第三丁基亞胺基-2-二乙基胺基-1,3-二甲基過氧-1,3,2-二氮雜磷雜苯、第三辛基亞胺基-三(二甲基胺基)磷烷、膦氮烯(Phosphazene)鹼 P_2 -Et、膦氮烯鹼 P_2 -t-Bu、膦氮烯鹼 P_3 -t-Bu、膦氮烯鹼 P_4 -t-Bu、膦氮烯鹼 P_4 -t-Oct。

無機鹼中，鹼金屬化合物可列舉：鋰、鉀、鈉、鉀及鈉等鹼金屬；氫化鋰、氫化鉀、氫化鈉、氫化鉀及氫化鈉等氫化鹼金屬；氫氧化鋰、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈉等氫氧化鹼金屬；碳酸鋰、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸鉀及碳酸鈉等鹼金屬碳酸鹽；碳酸氫鋰、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀及碳酸氫鈉等鹼金屬碳酸氫鹽等。此等可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

藉由使用此等鹼金屬化合物的比表面積為 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上者，能夠以高效率來進行脫鹽聚縮合反應。鹼金屬化合物觸媒的比表面積較佳為 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上，尤佳為 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上。藉由使用具有更大的比表面積之鹼金屬化合物，觸媒與反應原

料之接觸機會係更為增加，能夠以更高的效率來進行脫鹽聚縮合反應。於比表面積小於 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 之情形時，若不增加觸媒量則無法以充分高的效率來進行脫鹽聚縮合反應，但增加觸媒的量時，會對聚合物的品質造成影響而為不佳。

從以上內容來看，本發明之製造方法中的鹼性化合物較佳為碳酸鋰、碳酸銣、碳酸銻、碳酸鉀及碳酸鈉等鹼金屬碳酸鹽，更佳為碳酸鋰、碳酸鉀及碳酸鈉，尤其從取得性之觀點來看，較佳為比表面積 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳酸鉀及碳酸鈉。

本發明之製造方法中，關於鹼性化合物的用量，例如在為鹼金屬化合物之情形時，以所含有之鹼金屬離子計，相對於芳香族二羥基化合物組成物(I)，較佳通常為 2 莫耳倍以上，但太過量使用時，會發生醚鍵的切斷等副反應，所以尤佳係在 2 至 4 莫耳倍的範圍內使用，更佳係在 2 至 2.4 莫耳倍的範圍內使用，特佳係在 2 至 2.2 莫耳倍的範圍內使用。

【0023】 〈溶劑〉

於本發明之製造方法中，可使用反應溶劑，反應溶劑較佳係使用非質子性溶劑。

關於非質子性溶劑，具體而言可列舉：N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、 γ -丁內酯(γ -butyrolactone)、環丁砜、二甲基亞砜、二乙基亞砜、二甲基砜、二乙基砜、二異丙基砜、二苯基砜、二苯醚、二苯基酮、二烷氧基苯(烷氧基的碳數 1 至 4)、三烷氧基苯(烷氧基的碳數 1 至 4)等。此等溶劑中，特別適合使用 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、環丁砜、二苯基砜、二甲基亞砜等介電常數高的極性有機溶劑。此等可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

關於非質子性溶劑的用量，除了均一地溶解原料之外，只要是能使鹼金屬鹽的攪拌分散良好之量，就無特別限制。相對於所使用之原料、目的之聚合物，只需選擇使聚合器的容積效率達到最大之量即可。通常是以原料與鹼金屬鹽之合計重量的 0.5 至 20 倍之範圍來選擇。

關於前述與水形成共沸物之溶劑，具體而言可列舉：苯、甲苯、二甲苯、己烷、環己烷、辛烷、氯苯、二噁烷、四氫呋喃(Tetrahydrofuran)、甲氧苯(Anisole)、乙氧苯(Phenetole)等芳香族烴。此等可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

在使用與水形成共沸物之溶劑時，相對於非質子性溶劑 100 重量份，較佳係以 1 至 100 重量份的範圍來使用與水形成共沸物之溶劑，從容積效率或溶劑的回收之觀點來看，尤佳係 1 至 10 重量份的範圍，更佳係 2 至 5 重量份的範圍。

【0024】〈反應溫度〉

聚縮合反應中的反應溫度係 140 至 300°C 的範圍。在此範圍內，能夠以一定的溫度持續進行反應，亦可伴隨著聚縮合反應的進行而提高溫度。

在將步驟分成「低聚物形成步驟(A)」與「聚合物化步驟(B)」以進行聚縮合反應之情形時，低聚物形成步驟(A)較佳係 140 至 200°C 的範圍，尤佳係 150 至 170°C 的範圍，更佳係 155 至 165°C 的範圍，聚合物化步驟(B)較佳係 200 至 300°C 的範圍，尤佳係 210 至 270°C 的範圍，更佳係 210 至 240°C 的範圍，特佳係 215 至 230°C 的範圍。

例如，在使用芳香族二羥基化合物組成物(I)中作為芳香族二羥基化合物(I-a)的 4,4'-聯苯酚以及二鹵苳腈化合物組成物(II)中作為二鹵苳腈化合物(II-a)的 2,6-二氯苳腈、並使用碳酸鉀、且使用環丁砜(沸點 285°C)作為非質子性溶劑、還使用甲苯作為與水形成共沸物之溶劑時，以 190 至 280°C 的範圍為適合。

【0025】聚縮合反應的反應時間，係依反應條件或所使用之原料而不同，無法一概而論，通常為 3 至 20 小時。

在將步驟分成低聚物形成步驟(A)與聚合物化步驟(B)以進行聚縮合反應之情形時，步驟(A)的反應時間較佳係持續至幾乎不生成二氧化碳或水為止，惟並無特別限定。通常為 1 至 6 小時，較佳約為 2 至 4 小時。於步驟(B)中，從到達最終聚合溫度之時間點算起，為 0.5 至 3 小時，較佳為 0.5 至 2.5 小時，更佳為 0.5 至 2 小時。

【0026】(反應後的處理)

於聚縮合反應結束後，可從反應器中提取聚縮合反應物，於冷卻固化後進行粉碎，然後進行後續步驟之洗淨步驟、乾燥步驟、成形用材料(顆粒、小片)的製造步驟，或是將從反應器所提取者直接投入至洗淨步驟的洗淨槽中，或亦可將後述洗淨步驟所使用之溶劑注入至結束聚縮合反應後的反應器中，並以漿液狀態或蠟狀態移送至洗淨步驟。

【0027】洗淨步驟，係用以去除由聚縮合反應所得到之聚縮合反應物中所含有的鹽或反應溶劑等而進行洗淨之步驟。

此洗淨步驟可藉由公知的方法，使用醇、酮、芳香族烴、脂肪族烴、水等溶劑，將聚縮合反應物中的反應溶劑進行萃取洗淨，其次，較佳係藉由水來洗淨並去除由聚縮合反應物中的脫鹽反應所生成之鹽。

具體的操作，係將粉碎、漿液或蠟狀態的聚縮合反應物移送至具備攪拌機之容器，以洗淨溶劑重複進行攪拌洗淨、過濾的操作，直到反應溶劑或鹽成為目標含量以下為止。

就裝置而言，除了洗淨槽與加壓過濾機或離心分離機之外，亦可使用能夠於 1 個裝置中進行洗淨、過濾、乾燥之多功能過濾裝置等。

關於反應溶劑的萃取洗淨溶劑，就水以外之具體例而言，以醇為例，可列舉例如：甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、第三戊醇、正己醇、環己醇、正辛醇(n-octyl alcohol)、辛醇(capryl alcohol)等。以酮為例，可列舉例如：丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、二乙基酮、2-己酮、3-己酮、甲基第三丁基酮、二正丙基酮、二異丙基酮、二異丁基酮、二正戊基酮、雙乙醯(diacetyl)、乙醯基丙酮、環己酮、二苯基酮等。以脂肪族烴為例，可列舉例如：正己烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、正庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、2,2-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、3,3-二甲基戊烷、3-乙基戊烷、2,2,3-三甲基丁烷、環己烷等飽和脂肪族烴；1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、環己烯等不飽和烴等。以芳香族烴為例，可列舉例如：苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、乙苯、正丙苯、異丙苯(Cumene)、正丁苯、第三丁苯、苯乙烯、烯丙苯等。

此等當中，較佳為甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、二甲苯、甲苯等，從操作性或洗淨後的反應溶劑之蒸餾回收容易度來看，特佳為丙酮或甲醇。

對於脫鹽聚縮合反應中所生成之氯化鉀等鹼金屬鹽的洗淨而言，較佳為水，亦可使用以低濃度含有草酸或乙酸之酸性水。

關於此洗淨步驟的條件，只需配合作為去除目標之殘留反應溶劑、殘留鹼金屬鹽的量，適當選擇洗淨溶劑的用量、洗淨次數、洗淨溫度即可。

【0028】乾燥步驟，係將藉由上述洗淨步驟所得到之聚縮合反應物進行乾燥之步驟。

藉由公知的方法將洗淨結束後之含有水分的聚縮合反應物進行乾燥。乾燥機可使用蒸發器、層板式烘箱、滾筒乾燥機等公知的裝置。

目標之水分含有率通常為 0.5 重量%以下，較佳為 0.4 重量%以下，更佳為 0.3 重量%以下。

此乾燥步驟的條件，只要是可在聚縮合反應物之熔點以下的溫度下去除水分之條件即可。較佳係以盡可能不接觸空氣之方式，在非活性氣體(氮氣、氬氣等)的氣體環境下或是非活性氣體的氣流下，於減壓下進行。

【0029】 藉由本發明之製造方法所製造之聚醚腈的分子量，為通式(5)所表示之重複數為 94 以上的聚合度之分子量。

所謂 94 以上的聚合度，在芳香族二羥基化合物(I-a)為 4,4'-聯苯酚且二鹵苄腈化合物(II-a)為 2,6-二鹵苄腈之情形時，係意指使對氯酚溶液於 40°C時之聚合物還原黏度成為 2 以上之值。

【0030】 藉由上述乾燥步驟所乾燥之聚縮合反應物基本上為粉體，所以，若為了製造成形品，可使用此粉體來製造成形用材料(顆粒、小片等)。關於加熱熔融此聚醚腈粉體來製造成形用材料之方法並無特別限制，較佳係在氧阻斷下或是氮氣等非活性氣體環境下進行。

通常，在製造顆粒或小片等成形用材料時，係使用單軸、雙軸或多軸的擠壓機、班布里混合機(Banbury Mixer)、捏合機、軋輥機等熔融混鍊裝置，惟如下述所說明之實施例中所使用般，亦可將使用壓縮成形機所製作之薄片進行切斷以製造顆粒或小片等成形用材料。

在製造成形用材料時，工業上的較佳製程係如下列所說明。將經進行聚縮合、粉碎、洗淨、真空乾燥後之聚醚腈粉體，在不暴露於外部氣體之下，直接移

送至經氮氣等所密封之貯塔等來貯藏。在成形為顆粒或小片等形狀時，係直接通過配管並與氮氣一起移送至擠壓機。然後，在不與氧氣(空氣)接觸之狀態下進行熔融混鍊，並將來自壓模的熔融聚合物進行水中切割或是水冷切斷為絲束，以進行顆粒化。

關於此成形用材料(顆粒、小片)之製造步驟的條件，熔融加工條件係在充分能使聚合物熔融之溫度進行上述操作。熔融加工時之溫度的上限係在 500°C 以下進行。經使用實施例所使用之聯苯酚而得的聚醚腈粉體，由於其熔點為 364°C，所以適合在比其高之溫度的 380°C 以上進行加工，溫度的上限較佳係在 480°C 以下進行，尤佳係在 450°C 以下進行，更佳係在 430°C 以下進行，特佳係在 400°C 以下進行。

【0031】亦可混合「藉由本發明之製造方法所得到之聚醚腈的粉體或成形用材料」與「選自由熱塑性樹脂材料(A)、添加劑(B)、填充劑(C)所組成之群組中的至少 1 種」來製成聚醚腈樹脂組成物。

於製造聚醚腈樹脂組成物時，可與製造上述成形用材料時之步驟同樣地進行，各成分的混合可採用下述方法：1)將聚醚腈粉體或預先成形的聚醚腈成形用材料以及其他成分(上述(A)至(C))預先混合後，移送至擠壓機之方法；2)將聚醚腈粉體或預先成形的聚醚腈成形用材料以及其他成分(上述(A)至(C))，預先調製組成相異之複數種聚醚腈樹脂組成物的成形用材料，並以成為所期望的含量比之方式將該成形用材料混合預定量後，移送至擠壓機之方法；3)將聚醚腈粉體或預先成形的聚醚腈成形用材料以及其他成分(上述(A)至(C))，直接饋入至擠壓機中之方法等；此等方法較佳係在非活性氣體環境下進行。

【0032】 具體而言，前述聚醚腈樹脂組成物所含有之熱塑性樹脂材料(A)可列舉例如：高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、同排(isotactic)聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂、丙烯腈-苯乙烯(AS)樹脂、丙烯酸系樹脂、氟樹脂(聚四氟乙烯等)、聚酯、聚碳酸酯、聚芳酯、脂肪族聚醯胺、芳香族聚醯胺、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚醚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚酯醯亞胺、改性聚伸苯醚。

前述聚醚腈樹脂組成物所含有之添加劑(B)具體上可列舉例如：親水劑、抗氧化劑、二次抗氧化劑、阻燃劑、阻燃輔助劑、塑化劑、潤滑劑、脫模劑、防濁劑、耐候穩定劑、耐光穩定劑、耐水解性提升劑、流動性提升劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、金屬不活化劑、近紅外線吸收劑、著色劑(染料、顏料)。

前述聚醚腈樹脂組成物所含有之填充劑(C)具體上可列舉例如：各種金屬粉末、無機酸金屬鹽(碳酸鈣、硼酸鋅、硼酸鈣、錫酸鋅、硫酸鈣、硫酸鋇等)的粉末、金屬氧化物(氧化鎂、氧化鐵、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋁等)的粉末、金屬氫氧化物(氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鋇、氧化鋁水合物(軟水鋁石(Boehmite))等)的粉末、金屬硫化物(硫化鋅、硫化鋁、硫化鎢等)的粉末、銀奈米線、碳纖維、玻璃纖維、碳奈米管、石墨烯(Graphene)、二氧化矽等陶瓷材料。

此等(A)至(C)可因應使用目的來調配適當量。

為了在氧阻斷下或非活性氣體環境下將本發明之聚醚腈樹脂組成物進行熔融成形而得到熔融流動性優異之聚醚腈樹脂組成物成形用材料，此等(A)至(C)的調配量係相對於聚醚腈樹脂組成物的全部重量而較佳係設成為 90 重量%以下。

【0033】 由本發明之方法所得到之聚醚腈，可作為藉由上述方法進行成形的成形用材料、或供於應用該材料而得之成形品或零件的製造，為具有耐熱性、

耐化學藥品性、阻燃性、高機械特性者。例如，可應用在個人電腦或半導體零件等電子電機用途，齒輪或軸承、引擎周圍的外殼等汽車用途，或是醫療器具、航太領域的用途等。

[實施例]

【0034】 以下係藉由實施例來更具體地說明本發明，惟本發明並不限定於此等實施例。

本發明之分析方法係如下列所述。

(1) 還原黏度 η_{red} (dL/g) 的測定方法

如上述所說明，於 180°C 將樣本 0.1g 溶解於約 5g 的對氯酚中，移至 10mL 量瓶並於 40°C 加至標線，以 5mL 全移液管(whole pipette)將其定容並裝入至奧士瓦(Ostwald)管(毛細管 0.75mm)，將其於 40.0°C 的恆溫槽中靜置 15 分鐘，測定流下時間 T，藉由下列計算式來算出。

[計算式]

$$\text{還原黏度 } \eta_{red} = \{(T/T_0) - 1\} / C$$

C：溶液的濃度(g/dL)

T：樣本溶液的流下時間(秒)

T₀：對氯酚的流下時間(秒)

(2) 熱性質：熔點、玻璃轉移溫度(Tg)

使用微差掃描熱析裝置(島津製作所股份有限公司製：DSC-60)並藉由下述條件來測定樣本的熱性質。

條件：試樣約 10mg、氮氣流量 50mL/分鐘、變溫區域 50°C 至 450°C、變溫速度 10°C/分鐘

(3)原料雜質的分析

芳香族二羟基化合物組成物(I)所含有之芳香族二羟基化合物(I-a)、芳香族單羟基化合物(I-b)及其他雜質的含量，以及二鹵苋腈化合物組成物(II)所含有之二鹵苋腈化合物(II-a)、單鹵苋腈化合物(II-b)及其他雜質的含量，係藉由高速液相層析(以下稱為 HPLC)進行定量。

【0035】 〈實施例 1〉

將含有 40ppm 的 2-氯苋腈(以下稱為「MCBN」)之純度 99.90 重量%的 2,6-二氯苋腈(以下稱為「DCBN」)298.45g、含有 25ppm 的酚(以下稱為「PhOH」)之純度 99.95 重量%的 4,4'-聯苯酚(以下稱為「BP」)323.08g、無水碳酸鉀 251.79g(1.822 莫耳)、甲苯 60g 及無水環丁砜 1562g，投入至具備「具有扭矩儀之機械攪拌機、溫度計、乾燥氮氣入口、及迴流器」之 4 頸的 3L 反應器中。

PhOH 相對於「BP 與 PhOH 之合計的莫耳數」為 0.005mol%，MCBN 相對於「DCBN 與 MCBN 之合計的莫耳數」為 0.005mol%。

從室溫開始將混合物於氮氣氣流中進行加熱，一面以 250rpm 進行攪拌一面進行加熱迴流並升溫至 160°C。於 130°C 以上時，從碳酸鉀與聯苯酚的反應中產生二氧化碳。於 160°C 經過 3 小時後，「DCBN」與「BP」之低聚物化反應完成，接著，將迴流器的冷卻水切換為溫水並從排出口來去除水及甲苯，藉此將溫度提高至 220°C 以進行聚合。在將溫度提高至 220°C 後經過 1.5 小時後進行取樣，然後於持續進行 30 分鐘聚合之時間點結束反應，從反應器底部來提取聚縮合反應物，放置冷卻使其固化。

藉由 Waring 摻合機將此固形生成物進行粉碎後，以丙酮與蒸餾水將此物質洗淨數次，於真空烘箱中以 120°C 進行 16 小時的乾燥，而得到聚醚腈的粉體(產率 95%)。

聚合物粉體的還原黏度為 5.98。

順帶一提，對於在將反應溫度提高至 220°C 後經過 1.5 小時後進行取樣之聚縮合反應物，進行與上述為相同的處理，所得到之聚合物粉體的還原黏度為 2.52。

於表 1 中，列示所使用之芳香族二羥基化合物與二鹵苄腈化合物的詳細內容、以及聚合後的還原黏度。

【0036】〈實施例 2 至 6、比較例 1 至 4〉

除了將所使用之芳香族二羥基化合物組成物(I)與二鹵苄腈化合物組成物(II)變更如表 1 所示者之外，其他藉由與實施例 1 同樣之操作而得到聚合物粉體，並測定其還原黏度。

將結果表示於表 1。

【0037】表 1

項目	單位	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	比較例3	比較例4
		323.08	323.08	323.08	323.08	323.08	323.08	323.08	323.08	323.08	324.08
芳香族二羧基 化合物組成物(I)	投入量	g	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP
	芳香族二羧基化合物(I-a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	芳香族二羧基化合物(I-a)含量 (芳香族二羧基化合物組成物(I)整體)	重量%	99.95	99.99	99.65	99.39	99.39	99.90	98.88	98.88	98.88
	芳香族單羧基化合物(I-b)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	芳香族單羧基化合物(I-b)含量 (芳香族二羧基化合物組成物(I)整體)	重量%	0.00	0.51	0.25	0.51	0.51	0.00	1.02	1.02	1.02
	其他雜質含量	ppm	25	5100	2500	5100	5100	25	10200	10200	10200
	芳香族二羧基化合物(I-a)含量 (I-a)與(I-b)之合計	重量%	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	芳香族單羧基化合物(I-b)含量 (I-a)與(I-b)之合計	mol%	99.995	99.000	99.500	99.000	99.995	99.995	98.000	98.000	98.000
	芳香族單羧基化合物(I-b)含量 (I-a)與(I-b)之合計	mol%	0.005	1.000	0.500	1.000	1.000	0.005	2.000	2.000	2.000
	投入量	g	298.45	298.45	298.45	298.45	298.45	298.45	298.45	298.45	298.45
二齒卡爾 化合物組成物(II)	二齒卡爾化合物(II-a)	—	DCBN	DCBN	DCBN	DCBN	DCBN	DCBN	DCBN	DCBN	DCBN
	二齒卡爾化合物(II-a)含量 (二齒卡爾化合物組成物(II)整體)	重量%	99.90	99.90	99.05	99.05	99.05	98.25	98.05	98.25	99.90
	單齒卡爾化合物(II-b)	—	MCBN	MCBN	MCBN	MCBN	MCBN	MCBN	MCBN	MCBN	MCBN
	單齒卡爾化合物(II-b)含量 (二齒卡爾化合物組成物(II)整體)	重量%	0.00	0.00	0.30	0.30	0.40	1.60	0.80	1.60	0.00
	其他雜質含量	ppm	40	40	8000	8000	4000	16000	8000	16000	40
	二齒卡爾化合物(II-a)含量 (I-a)與(I-b)之合計	重量%	0.10	0.10	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.10
	單齒卡爾化合物(II-b)含量 (I-a)與(I-b)之合計	mol%	99.995	99.995	99.000	99.000	99.000	98.000	99.000	98.000	99.995
	單齒卡爾化合物(II-b)含量 (I-a)與(I-b)之合計	mol%	0.005	0.005	1.000	1.000	1.000	2.000	1.000	2.000	0.005
	於220℃進行1.5h的聚合後之厚度η	(dl/g)	2.52	2.34	1.84	—	—	—	—	—	—
	於220℃進行2h的聚合後之厚度η	(dl/g)	5.98	3.99	2.11	2.13	2.09	1.12	1.43	1.10	1.67

【0038】如表 1 所示，可知相較於比較例 1 至 4，在屬於本發明之製造方法的實施例 1 至 6 中，芳香族二羥基化合物組成物(I)中係相對於芳香族二羥基化合物(I-a)與芳香族單羥基化合物(I-b)之合計而以 1 至 0.005mol%的範圍含有芳香族單羥基化合物(I-b)為雜質，並且二鹵苳腈化合物組成物(II)中係相對於二鹵苳腈化合物(II-a)與單鹵苳腈化合物(II-b)之合計而以 1 至 0.005mol%的範圍含有單鹵苳腈化合物(II-b)為雜質，所得到之聚合物的還原黏度於聚合時間 2 小時以內成為 2 以上。

芳香族單羥基化合物(I-b)和單鹵苳腈化合物(II-b)的含有比率設為上述範圍內之本發明之製造方法，係經確認其為聚合速度大且能得到所達成之還原黏度亦為 2 以上之高分子量的聚醚腈之優異製造方法。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚醚腈的製造方法，其係在鹼性化合物的存在下使芳香族二羥基化合物組成物(I)與二鹵苄腈化合物組成物(II)進行聚縮合反應，

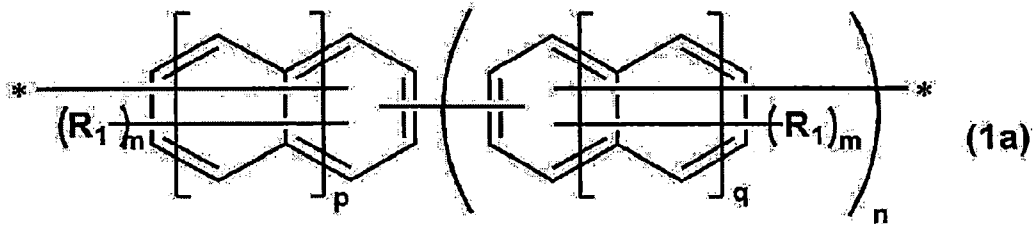
其中，前述芳香族二羥基化合物組成物(I)含有芳香族二羥基化合物(I-a)與芳香族單羥基化合物(I-b)，並且相對於(I-a)與(I-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol% 的範圍含有(I-a)，以 1 至 0.005mol%的範圍含有(I-b)；

前述二鹵苄腈化合物組成物(II)含有二鹵苄腈化合物(II-a)與單鹵苄腈化合物(II-b)，並且相對於(II-a)與(II-b)之合計，以 99.0 至 99.995mol%的範圍含有(II-a)，以 1 至 0.005mol%的範圍含有(II-b)。

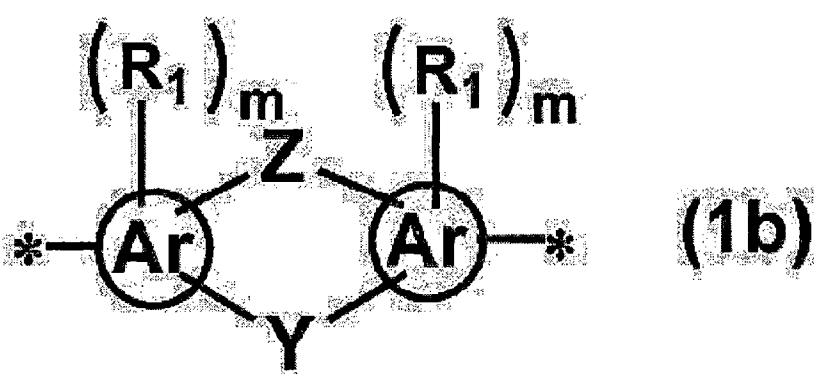
【請求項2】 如請求項 1 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述芳香族二羥基化合物(I-a)為下述通式(1)所表示之化合物，前述芳香族單羥基化合物(I-b)為下述通式(2)所表示之化合物，前述二鹵苄腈化合物(II-a)為下述通式(3)所表示之化合物，前述單鹵苄腈化合物(II-b)為下述通式(4)所表示之化合物，



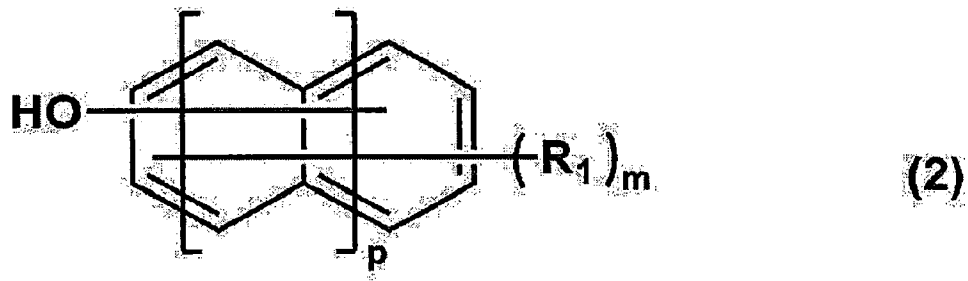
式中，R 表示下述通式(1a)或下述通式(1b)所表示之 2 價基，



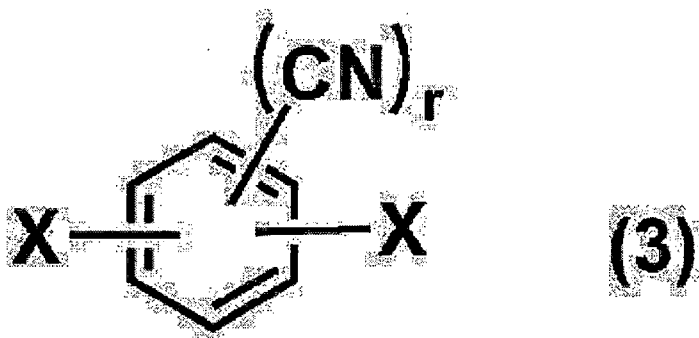
式中， R_1 分別獨立地表示碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、碳原子數 5 或 6 的環狀烷基、苯基、苯氧基、或碳原子數 7 至 10 的苯基烷基， m 表示 0 至 4 的整數， n 表示 0 或 1， p 及 q 分別獨立地表示 0、1 或 2，*分別表示鍵結位置，



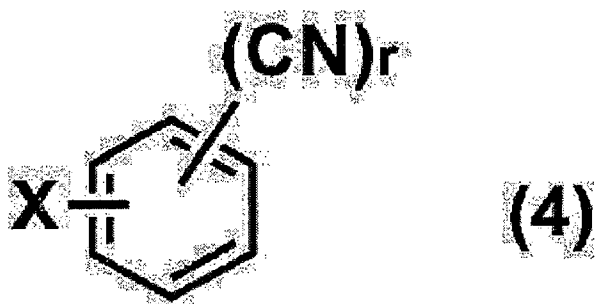
式中， R_1 及 m 係與通式(1a)中的定義相同，Y 表示氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、碳原子數 1 至 15 的亞烷基、碳原子數 2 至 15 的含氟之亞烷基、碳原子數 5 至 15 的亞環烷基、苯基亞甲基、苯基亞乙基、伸苯基、或亞苄基，Z 表示氧原子、硫原子或無橋聯，Ar 分別獨立地表示碳原子數 6 至 8 的芳基，*分別表示鍵結位置，



式中， R_1 、 m 、 p 係與通式(1a)中的定義相同，

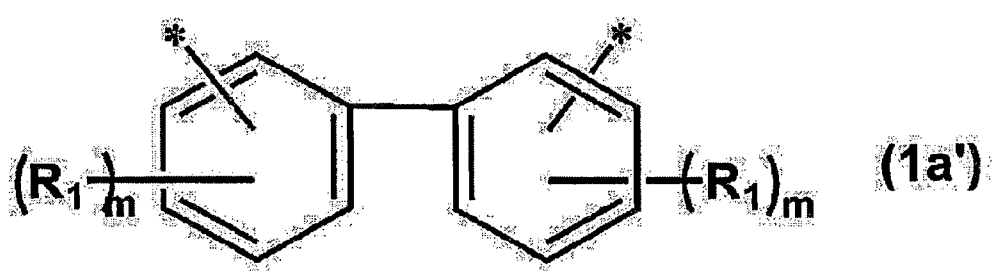


式中，X 分別獨立地表示鹵素原子，r 表示 1 至 4 的整數，

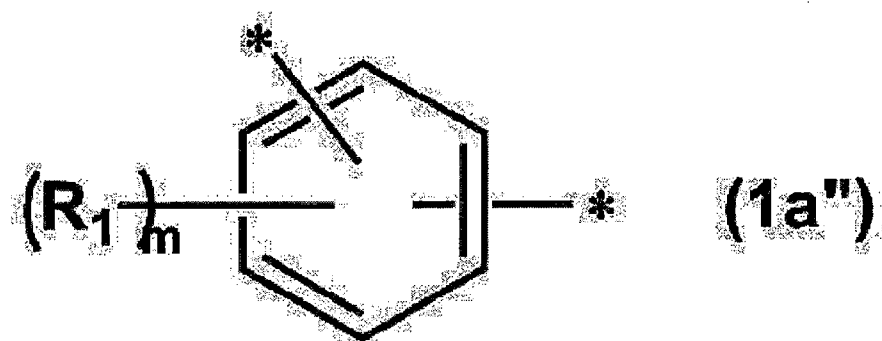


式中，X 及 r 係與通式(3)中的定義相同。

【請求項3】 如請求項 2 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述通式(1)所表示之化合物中的 R 為下述通式(1a')或下述通式(1a'')，前述通式(2)所表示之化合物中的 p 為 0，前述通式(3)所表示之化合物及前述通式(4)所表示之化合物中的 r 為 1，



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同，



式中， R_1 、 m 及 $*$ 係與通式(1a)中的定義相同。

【請求項4】 如請求項 2 所述之聚醚腈的製造方法，其中，前述芳香族二羥基化合物(I-a)為 4,4'-聯苯酚，前述芳香族單羥基化合物(I-b)為苯酚，前述二鹵苳腈化合物(II-a)為 2,6-二氯苳腈，前述單鹵苳腈化合物(II-b)為 2-氯苳腈。

【請求項5】 如請求項 1 所述之聚醚腈的製造方法，其中，於前述芳香族二羥基化合物組成物(I)中，相對於芳香族二羥基化合物組成物(I)整體，前述芳香族二羥基化合物(I-a)之含量為 99.0 重量%以上；於前述二鹵苳腈化合物組成物(II)中，相對於二鹵苳腈化合物組成物(II)整體，前述二鹵苳腈化合物(II-a)之含量為 99.0 重量%以上。

【請求項6】 如請求項 1 至 5 中任一項所述之聚醚腈的製造方法，其中，所得到之聚醚腈的還原黏度為 2.0 以上。