

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97100505

※ 申請日期： 97.1.4

※IPC 分類： 684 7510> (2006.01)

68F > 38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有優良光度之聚芳硫醚樹脂的製造方法及其製成物 / METHOD
FOR PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE RESIN WITH
EXCELLENT LUMINOSITY AND THE POLYARYLENE SULFIDE
RESIN

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

SK 化學股份有限公司 / SK CHEMICALS CO., LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章) 洪志昊 / HONG, Ji-Ho

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 440-301 京畿道 水原市 長安區 亭子 1 洞 600 番地 /

600, Jeongja 1-dong, Jangan-ku, Suwon-city, Kyungki-do 440-301, Korea

國 籍：(中文/英文) 韓國 / Korea

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 李盈錄 / LEE, YOUNG-ROK

2. 車一勳 / CHA, IL-HOON

3. 趙俊相 / CHO, JUN-SANG

國 籍：(中文/英文)

1. 韓國 / Korea

2. 韓國 / Korea

3. 韓國 / Korea

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國、2007.01.05、10-2007-0001327

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

具有優良光度之聚芳硫醚樹脂的製造方法及其製成物

本發明係有關於一種聚芳硫醚(polyarylene sulfide, PAS)樹脂的製造方法，以及由該方法所製得的 PAS 樹脂，
5 更具體而言，本發明係有關於一種相較於習用 PAS 樹脂而言，具有較佳熱性質與光度之 PAS 樹脂的製造方法，以及由該方法所製得的 PAS 樹脂。該製造方法包括有下列步驟：a) 熔解並混合包括固態硫、碘化芳香基化合物、與聚合反應終止劑的組成物；b) 聚合步驟 a) 的熔解混合物 1 至
10 30 小時，同時自溫度為 180 至 250°C，與壓力為 50 至 450 Torr 的起始條件，增加溫度與降低壓力，以致最終反應條件之溫度為 270 至 350°C，與壓力為 0.001 至 20 Torr；以及 c) 在溫度為 270 至 350°C 下，加熱步驟 b) 的反應產物 1 至 25 小時。

15 本發明之 PAS 樹脂的製造方法，更進一步包括於聚合步驟後，在高溫下加熱聚合產物的步驟，並使用適量的聚合反應終止劑，以控制 PAS 樹脂的分子量，進而製造出具有優良熱性質與光度的 PAS 樹脂。

六、英文發明摘要：

METHOD FOR PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE RESIN WITH EXCELLENT LUMINOSITY, AND THE POLYARYLENE SULFIDE RESIN

5 The present invention relates to a process of producing
polyarylene sulfide (PAS) and PAS resin produced therefrom, and
more specifically, to a process of preparing polyarylene sulfide
with better thermal properties and luminosity than conventional
PAS and the PAS resin produced therefrom, including the steps
10 of: a) melting and mixing a composition including solid sulfur,
iodinated aryl compounds, and a polymerization terminator; b)
polymerizing the molten mixture of step a) for 1 to 30 hours while
increasing the temperature and decreasing the pressure from initial
reaction conditions of a temperature of 180 to 250°C and a
15 pressure of 50 to 450 Torr to final reaction conditions of a
temperature of 270 to 350 °C and a pressure of 0.001 to 20 Torr;
and c) heating the reaction product of step b) at a temperature of
270 to 350 °C for 1 to 25 hours.

The process of polyarylene sulfide resin further includes a
20 step of heating the polymerized product at a high temperature
following the polymerization step, and uses the polymerization
terminator in a suitable amount to control the molecular weight of
polyarylene sulfide, thereby producing polyarylene sulfide with
excellent thermal properties and luminosity.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

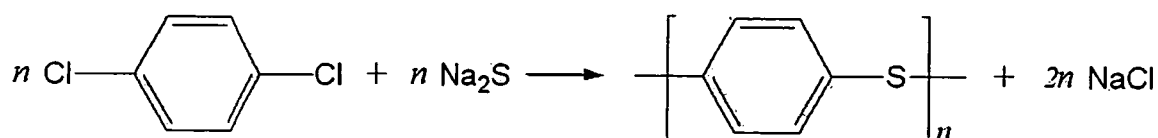
本發明係有關於一種聚芳硫醚(polyarylene sulfide, 以下簡稱 PAS)樹脂的製造方法，以及由該方法所製得的 PAS 樹脂，更具體而言，有關於一種相較於習用 PAS 樹脂而言，
 5 具有較佳熱性質與光度之 PAS 樹脂的製造方法，以及由該方法所製得的 PAS 樹脂。

【先前技術】

PAS 樹脂為一種典型的工程塑膠(Engineering
 10 Plastic)，且具有優異的物理性質，諸如耐熱性、抗化性、耐燃性(flame resistance)以及電氣絕緣性。PAS 樹脂可廣泛地應用於電腦配件、汽車配件、接觸腐蝕性化學物之零件用的塗料、以及具有抗化性的工業纖維。目前，僅 PAS 樹脂之聚苯硫醚(polyphenylene sulfide, 以下簡稱 PPS)係可由
 15 市售取得。

製備 PPS 樹脂的典型方法為 Macallum 製程，在該製程中，PPS 樹脂是藉由在極性有機溶劑中，聚合芳香族二氯化合物與硫化物所合成，如同美國專利第 2,513,188 號及 2,583,941 號中所描述者。

20 [Macallum 製程]



由反應機制可知，對-二氯苯(p-dichlorobenzene)與硫化鈉(sodium sulfide)係在諸如 N-甲基吡咯烷酮

(N-methylpyrrolidone)的極性有機溶劑內聚合，以產生 PPS 樹脂與氯化鈉(NaCl)副產物。

在 Macullum 製程中所合成的 PPS 樹脂，由於其分子量為 10,000 至 40,000，且熔解黏度等於或低於 3000 Poise，導致其應用範圍狹窄且無法施予後處理。亦即，為提高 PPS 樹脂的熔解黏度，合成之 PPS 樹脂在一溫度低於 PPS 樹脂的熔解溫度(Tm)下進一步被硬化。PPS 樹脂的熔解黏度，會由於硬化(curing)步驟中的氧化、交聯(crosslinking)與聚合物鏈延伸(extension)而增加。

然而，Macullum 製程的缺點如下：首先，使用諸如硫化鈉之硫化物，會產生大量的副產物（金屬鹽類）。在使用硫化鈉的情況下，相對於起始原料的重量而言，所產生之副產物的量為 52 重量百分比(wt%)，因而導致難以處理副產物，以及低產量的 PPS 樹脂。此外，在 PPS 樹脂中會殘留數 ppm 至數千 ppm 的副產物，而增加其導電性，造成機械腐蝕與紡織纖維過程中的問題。其次，Macullum 製程採用溶液聚合法，因此製造出具有低視密度之超細粉末狀的 PPS 樹脂，導致運輸及製造過程中產生若干問題。第三，在用於提高 PPS 樹脂之熔解黏度的硬化過程中，PPS 樹脂的脆性(brittleness)增加，因而降低如衝擊強度的機械性質，並造成 PPS 的顏色深暗。

目前已有許多解決此種問題的提案，包括美國專利第 4,746,758 號與第 4,786,713 號中，所敘述之用於製造 PPS 樹脂的組成物與方法。在該組成物與製造方法中，二碘-芳

香基化合物與固態硫(solid sulfur)，取代二氯化化合物與硫化物，在缺乏極性有機溶劑的條件下，藉由直接加熱予以聚合。

該製造方法包括碘化與聚合步驟。在碘化步驟中，芳香基化合物(aryl compounds)與碘反應，以獲得二碘-芳香基化合物；接著，在硝基化合物催化劑的存在下，二碘-芳香基化合物與固態硫聚合，以製造出 PAS 樹脂。在製造過程中形成之氣體中所產生的碘，可回收與再利用於碘化過程。碘實質上為催化劑。

此方法可解決習用 Macullum 製程的問題。也就是說，由於碘是製造過程的副產物，且可輕易地被回收，因此最終產物的導電性不會增加，而殘留在最終產物內的碘含量也非常低，此外，由於回收碘的再利用，所以能夠降低廢棄物的量。另外，因為在聚合過程中沒有使用有機溶劑，所以可獲得顆粒(pellet)狀的最終樹脂，從而避免細緻粉末狀樹脂會導致的問題。

由前述製程所獲得之 PAS 樹脂的分子量，較由 Macullum 製程所獲得者高，因此不需被硬化。

然而，前述用以製備 PAS 樹脂的組成物與方法，具有如下的問題。首先，因為殘餘的碘分子是腐蝕性的，所以縱使最終 PAS 樹脂中殘留的碘量很低，仍然會導致製程機械的問題，且碘的深色使合成的 PAS 樹脂顏色深暗。其次，由於在聚合過程中使用固態硫，因此 PAS 樹脂中所含的二硫鍵，會使樹脂的熱性質(thermal properties)退化。第三，

不使用硝基化合物催化劑會使樹脂顏色較明亮，但是，會由於 PAS 樹脂中的二硫鍵含量增多，使其熱性質相較於有使用催化劑者來得退化。

5 【發明內容】

為解決習用技術的問題，本發明之一目的，在於提供一種帶有改良熱性質與光度的聚芳硫醚樹脂。

本發明之另一目的，在於提供一種 PAS 樹脂的製造方法。

10 本發明之又一目的，在於提供一種由 PAS 樹脂所製成之樹脂製品，諸如模造製品、薄膜、片狀物或纖維。

藉由以下之發明說明與申請專利範圍，有助於更完整地瞭解本發明之目的。

本發明有關於一種聚芳硫醚(polyarylene sulfide)樹脂
15 的製造方法，包括下列步驟：

a) 熔解並混合包括硫化合物、碘化芳香基化合物、與聚合反應終止劑的組成物；

b) 聚合步驟 a) 的熔解混合物 1 至 30 小時，於此同時，自溫度為 180 至 250°C，與壓力為 50 至 450 Torr 的起始條件，增加溫度並降低壓力，以致最終反應條件之溫度為 270
20 至 350°C，與壓力為 0.001 至 20 Torr；以及

c) 在溫度為 270 至 350°C 下，加熱步驟 b) 的反應產物 1 至 25 小時。

在本發明一實施例中，較佳為進行步驟 c)，使得以方

程式 1 所表示的黏度增加率(rate of viscosity increase)低於 10%：

方程式 1

$$\text{黏度增加率(\%)} = \frac{\text{步驟 c)之反應產物的黏度}}{\text{步驟 b)之反應產物的黏度}} \times 100$$

該組成物包括 100 重量份的固態硫(sulfur)、相對於 100 重量份之固態硫而言，500 至 10,000 重量份的碘化芳香基化合物，以及 1 至 30 重量份的聚合反應終止劑。

較佳為，聚合反應終止劑為至少一種選自下列所構成之族群：單碘芳香基化合物(monoiodoaryl compound)、苯駢噻唑(benzothiazole)、苯駢噻唑亞磺醯胺(benzothiazolesulfenamide)、秋蘭姆(thiuram)、以及二硫代胺基甲酸鹽(dithiocarbamate)。

此外，本發明提供一種聚芳硫醚樹脂，其具有 230 至 290°C 的熔融溫度(T_m)，與符合方程式 2 的光度(Luminosity)、熔融溫度以及熔融黏度：

方程式 2

$$\text{Col-L} \geq -0.55 \times (T_m + 2.7 \log_{10} \frac{MV}{900}) + 197$$

在此，Col-L 為國際照明委員會(CIE)實驗室之顏色模型所定義出的光度；T_m 為熔融溫度，由攝氏溫標(°C)表示之；以及 MV 為熔融黏度，單位為 poise。

【實施方式】

現將更詳盡地說明本發明。

在研究 PAS 樹脂的顏色或光度的改良方法同時，本發明之發明人發現，由固態硫與碘化芳香基化合物起始的 PAS 樹脂製程中，包括碘分子的揮發性化合物，是使 PAS 樹脂顏色變深的主要原因，因此，在聚合步驟後之高溫下的加熱步驟，移除了揮發性化合物。此外，發明人亦發現，為避免 PAS 的分子量在加熱步驟中增加，需將聚合反應終止劑加入即將聚合之混合物中。因此，在將 PAS 樹脂其它性質的減退，縮減到最低的同時，達成改善其光度，此處光度之定義係採用與國際照明委員會實驗室之顏色模型相同之定義。

PAS 樹脂的製造方法，包括下列步驟：

a) 熔解並混合包括固態硫、碘化芳香基化合物、與聚合反應終止劑的組成物；

15 b) 聚合步驟 a) 的熔解混合物 1 至 30 小時，於此同時，自溫度為 180 至 250°C，與壓力為 50 至 450 Torr 的起始條件，增加溫度並降低壓力，以致最終反應條件的溫度為 270 至 350°C，與壓力為 0.001 至 20 Torr；以及

20 c) 在溫度為 270 至 350°C 下，加熱步驟 b) 的反應產物 1 至 25 小時。

本發明中，製造方法包括熔解並混合包括有固態硫、碘化芳香基化合物、與聚合反應終止劑之組成物的步驟 a)。

步驟 a) 中所使用的固態硫與碘化芳香基化合物，並沒有特別限制，且可為本技術領域者可挑選及使用的化合物。

較佳為，硫在室溫下存在有環八硫(cyclooctasulfur, S₈)，且硫化合物可為任何在室溫下為固態或是液態的硫化合物。

碘化芳香基化合物包括至少一種選自二碘苯(diiodobenzene, DIB)、二碘萘(diiodonaphthalene)、二碘聯苯(diiodobiphenyl)、二碘雙酚(diiodobisphenol)、以及二碘二苯甲酮(diiodobenzophenone)者。碘化芳香基化合物的衍生物，亦藉由連接烷基(alkyl group)或磺基(sulfone group)，或是藉由包括氧或氮，而亦可被使用。依據碘化芳香基化合物中碘原子的位置，可分類為不同的異構物(isomer)，且這些異構物的較佳範例為，碘原子對稱地存在於芳香基化合物的二端，諸如對-二碘苯(p-diiodobenzene, pDIB)、2,6-二碘萘(2,6-diiodonaphthalene)以及 p,p'-二碘聯苯(p,p'-diiodobiphenyl)。

以 100 重量份的硫為基準，考慮到二硫鍵的產生，碘化芳香基化合物的量為 500 至 10,000 重量份。

以 100 重量份的硫為基準，在合理的成本下，達到 PAS 樹脂的最小熱性質與改良的光度，含硫聚合反應終止劑的含量為 1 至 30 重量份。

在步驟 a)之組成物中所含有的聚合反應終止劑，係用以控制 PAS 樹脂的分子量，具體言之，聚合反應終止劑避免 PAS 樹脂的分子量超出適當的範圍。若 PAS 樹脂的分子量過高，則會使反應裝置的負荷過大，且導致樹脂的製程困難。

聚合反應終止劑的範例，為至少一種選自下列所構成之族群：單碘芳香基化合物(monoiodoaryl compound)、苯駢噻唑(benzothiazole)、苯駢噻唑亞磺醯胺(benzothiazolesulfenamide)、秋蘭姆(thiuram)、以及二硫代氨基甲酸鹽(dithiocarbamate)。

更佳為，聚合反應終止劑為至少一種選自下列所構成之族群：碘聯苯(iodobiphenyl)、碘苯酚(iodophenol)、碘苯胺(iodoaniline)、碘代苯甲酮(iodobenzophenone)、2-巰基苯駢噻唑(2-mercaptobenzothiazole)、2,2'-二硫雙苯駢噻唑(2,2'-dithiobisbenzothiazole)、N-環己基-2-苯駢噻唑亞磺醯胺(N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide)、2-嗎啉基硫代苯駢噻唑(2-morpholinothiobenzothiazole)、N-二環己基-2-苯駢噻唑亞磺醯胺(N-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide)、硫化四甲基秋蘭姆(tetramethylthiuram monosulfide)、二硫化四甲基秋蘭姆(tetramethylthiuram disulfide)、二甲基二硫代氨基甲酸鋅(zinc dimethyldithiocarbamate)、以及二乙基二硫代氨基甲酸鋅(zinc diethyldithiocarbamate)。

步驟 a)的組成物可更進一步包括至少一種聚合反應催化劑。本發明之發明人發現，硝基化合物是導致 PAS 樹脂顏色變深的主要原因，並且發現，藉由使用含硫聚合反應終止劑，即使使用極少量的硝基化合物，仍能達成相同或更佳的熱性質與改良的光度。

聚合反應催化劑一般可以是任何的硝基苯衍生物。較

佳為，使用選自下列所構成之族群的一種聚合反應催化劑：1,3-二碘-4-硝基苯(1,3-diiodo-4-nitrobenzene, mDINB)、1-碘-4-硝基苯(1-iodo-4-nitrobenzene)、2,6-二碘-4-硝基苯酚(2,6-diiodo-4-nitrophenol) 以及 2,6-二碘-4-硝基苯(2,6-diiodo-4-nitrobenzene)。

相對於 100 重量份之固態硫而言，考慮到聚合反應的改良程度與成本，聚合反應催化劑的含量為 0.01 至 20 重量份。

加熱步驟 a)中的組成物，以熔解所有的成分，並均勻地混合之。

在接續之步驟中，製造方法包括將步驟 a)之熔解混合物聚合的步驟 b)。

由於聚合反應的反應條件取決於反應物結構與生產率，因此反應條件並沒有特定的限制，且為本技術領域者所熟知。反應條件可由本技術領域者，考量製程的條件來加以選擇。

進行步驟 a)之熔解混合物的聚合反應 1 至 30 小時，於此同時，自溫度為 180 至 250°C，與壓力為 50 至 450 Torr 的起始條件，增加溫度並降低壓力，以致最終反應條件的溫度為 270 至 350°C，與壓力為 0.001 至 20 Torr。考慮到反應速率，起始反應條件較佳是設定為溫度等於或高於 180°C，與壓力等於或低於 450 Torr；考慮到聚合物的熱裂解，最終反應條件較佳是設定為溫度等於或低於 350°C，與壓力等於或低於 20 Torr。

步驟 b) 中的聚合反應係進行 2 至 20 小時，且更佳為 3 至 15 小時，於此同時，自溫度為 190 至 240°C，更佳為 200 至 240°C，與壓力為 80 至 350 Torr，更佳為 90 至 300 Torr 的起始條件，增加溫度並降低壓力，以致最終反應條件的溫度為 280 至 340°C，更佳為 290 至 335°C，與壓力為 0.005 至 15 Torr，更佳為 0.01 至 10 Torr。

在接續之步驟中，製造方法包括在溫度 270 至 350°C 下，加熱步驟 b) 之反應產物 1 至 25 小時。此加熱步驟的進行，是藉由移除如碘分子的揮發性化合物，以增進光度。

步驟 c) 之反應條件的選擇，考慮到光度的改善，以及移除揮發性化合物的最少時間與最低溫度，較佳為溫度 270 至 350°C 下 1 至 25 小時；更佳為溫度 285 至 340°C 下 1.5 至 20 小時；以及最佳為溫度 300 至 330°C 下 2 至 15 小時。

當自步驟 b) 所獲得之反應產物被加熱時，藉由黏度增加的測試，證實 PAS 樹脂的黏度增加相當快。亦即，進行步驟 c)，致使由方程式 1 所表示的黏度增加率低於 10%：

方程式 1

$$\text{黏度增加率(\%)} = \frac{\text{步驟 c) 之反應產物的黏度}}{\text{步驟 b) 之反應產物的黏度}} \times 100$$

更佳為，進行步驟 c) 的加熱，致使 PAS 樹脂的分子量變為 10,000 至 55,000。為達到 PAS 樹脂的分子量，以 100 重量份的固態硫為基準，較佳為含有 1 至 30 重量份的聚合反應終止劑。

在另一實施例中，本發明提供一種由本發明之製造方

法所製得之 PAS 樹脂。

在 PAS 樹脂的製造過程中，在聚合步驟後加入加熱步驟，且產物的分子量藉由加入適量的聚合反應終止劑而得到控制。因此，所得之 PAS 樹脂具有較佳的熱性質以及由
5 國際照明委員會(CIE)實驗室的顏色模型所定義之光度(Luminosity)。

換言之，由於 PAS 樹脂是藉由本發明之製造方法所製得，因此其具有 230 至 290°C 的熔融溫度(T_m)，與符合方程式 2 的光度(Luminosity)、熔融溫度以及熔融黏度：

10 方程式 2

$$\text{Col-L} \geq -0.55 \times (T_m + 2.7 \log_{10} \frac{MV}{900}) + 197$$

在此，Col-L 為國際照明委員會(CIE)實驗室之顏色模型所定義出的光度； T_m 為熔融溫度，由攝氏溫標(°C)表示之；以及 MV 為熔融黏度，單位為 poise。
15

在又一實施例中，本發明提供一種由 PAS 樹脂所製成的樹脂製品，其中，該製品為模造製品、薄膜、片狀物或纖維。

該製品是以 i) 30 至 99.9 重量百分比(wt%)的聚芳硫醚
20 樹脂，與 ii) 0.1 至 70 重量百分比(wt%)之由金屬硫化物與二氯芳香基化合物，依據 Macallum 製程所合成之聚芳硫醚樹脂，組成之混合物所製成。此外，該製品是以 i) 30 至 99.9 重量百分比(wt%)的聚芳硫醚樹脂，與 ii) 0.1 至 70 重量百分比(wt%)之由硫(sulfur)與碘化芳香基化合物所合成，並符

合方程式 3 的聚芳硫醚樹脂，組成之混合物所製成。

方程式 3

$$\text{Col-L} < -0.55 \times (T_m + 2.7 \log_{10} \frac{MV}{900}) + 197$$

5 在此，Col-L 為國際照明委員會(CIE)實驗室之顏色模型所定義出的光度；T_m 為熔融溫度，由攝氏溫標(°C)表示之；以及 MV 為熔融黏度，單位為 poise。

該製品可為藉由射出成型、擠壓成型、與其他成型製程所製成的模造製品。該模造製品包括射出成型製品、擠
10 壓成型製品、或是吹出成型製品。在射出成型的製程中，依結晶化的觀點，成型的溫度為 30°C 或更高，更佳為 60°C 或更高，以及最佳為 80°C 或更高；並且，依試驗片變形的觀點，溫度為 150°C 或更低，更佳為 140°C 或更低，以及最佳為 130°C 或更低。該製品可被應用於電氣與電子系統、
15 建築物、汽車、機械與日用品的零件。

該薄膜或片狀物為未拉伸薄膜或片狀物、單軸定向的薄膜或片狀物、以及雙軸定向的薄膜或片狀物。該纖維為未拉伸纖維、拉伸纖維、超拉伸纖維等，且可用於編織物、針織物、諸如紡黏(spun-bond)、熔噴(melt-blow)與短纖維
20 (staple)的不織布、繩以及網。

本發明的 PAS 樹脂，更進一步與依據 Macullum 製程所製出之 PAS 樹脂混合加工，以取得快速結晶化的性質。或者是，本發明的 PAS 樹脂，更進一步與由碘化合物依據不同於本發明製造方法所合成的 PAS 樹脂混合加工，進而取

得快速結晶化與本發明 PAS 樹脂之高光度的優點。

本發明參照下列實施例，更進一步詳盡地說明之。然而，下列實施例不應以任何方式解釋為限制本發明之範圍。

5 A. 不使用聚合反應催化劑製備聚芳硫醚樹脂

 <比較範例 1>

300.0 克的對-二碘苯(pDIB)與 29.15 克的固態硫混合物，溶解於 180°C。

10 溶解之混合物，如下列所示，共聚合 8 小時，以製造出 PAS 樹脂：於 220°C 與 350 Torr 下 1 小時；於 230°C 與 200 Torr 下 2 小時；於 250°C 與 120 Torr 下 1 小時；於 60 Torr 下 1 小時；於 280°C 下 1 小時；於 10 Torr 下 1 小時；以及於 300°C，與等於或低於 1 Torr 下 1 小時。

 <比較範例 2>

15 藉由實質上與比較範例 1 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了將 1.48 克之作為聚合反應終止劑的 4-碘聯苯(4-iodobiphenyl)，加入混合物之外。

 <範例 1>

20 藉由實質上與比較範例 2 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了聚合反應產物進一步於 300°C 下加熱 3 小時之外。

 <範例 2>

 藉由實質上與比較範例 2 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了聚合反應產物進一步於 300°C 下加熱 12 小時之外。

 <範例 3>

藉由實質上與比較範例 2 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了聚合反應產物進一步於 320°C 下加熱 2 小時之外。

< 範例 4 >

藉由實質上與範例 3 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，
5 除了聚合反應產物進一步於 320°C 下加熱 6 小時之外。

< 測試範例 1 >

測量由比較範例 1 與 2，以及範例 1 至 4 所獲得之 PAS 樹脂的熔融黏度(melting viscosity ,MV)、熔融溫度(Tm)與光度(Col-L)，並將結果顯示於表 1。

10 在 300°C 下，以旋轉圓盤式黏度計(rotating disk viscometer)測量熔融黏度；以掃描式熱差分析儀(Differential Scanning Calorimeter, DSC)測量熔融溫度；並藉由將所得之聚合物與試驗片，以約 100 ea/g 的尺寸將其表面變得粗糙、在 170°C 下結晶 1 小時、以及以比色計(colorimeter)測量由
15 國際照明委員會(CIE)實驗室的顏色模型所定義出的光度，完成顏色分析。光度是在作為國際標準之國際照明委員會(CIE)所定義出之顏色的基礎上，依據 Hunter L, a, b 計算而得，且其定義與規定，係具體地描述在 ASTM 的項目 E 308 與 E 1347 中。

【表 1】

類別	熔融溫度 (°C)	光度(Col-L)	熔融黏度 (MV)
比較範例 1	230.1	66.7	1030
比較範例 2	233.1	68.0	970
範例 1	232.6	70.1	906
範例 2	232.3	72.2	1170
範例 3	232.0	72.3	1006
範例 4	231.4	74.0	1730

如表 1 所示，在聚合步驟後，額外採取加熱步驟的範例 1 至 4，與比較範例 1 與 2 相比，係展現出具有相似熔融溫度與改良光度的聚合物。

5 B. 使用聚合反應催化劑製備聚芳硫醚樹脂

<比較範例 3>

藉由實質上與比較範例 1 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了將 10.30 克作為聚合反應催化劑的 1,3-二碘-4-硝基苯(1,3-diiodo-4-nitrobenzene, mDINB)，加入混合物中進行聚合反應之外。

<比較範例 4>

藉由實質上與比較範例 3 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了將 0.88 克之作為聚合反應終止劑的 2,2'-二硫雙苯駢噻唑(MBTS)，加入混合物之外。

15 <範例 5>

藉由實質上與比較範例 4 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了聚合反應產物進一步於 300°C 下加熱 3 小時之外。

<比較範例 5>

藉由實質上與比較範例 4 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了聚合反應產物進一步於 300°C 下加熱 30 分鐘之外。

< 比較範例 6 >

藉由實質上與比較範例 3 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了將 1.10 克之作為聚合反應終止劑的 2,2'-二硫雙苯駢噻唑(MBTS)，加入混合物之外。

< 範例 6 >

藉由實質上與比較範例 6 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了聚合反應產物進一步於 300°C 下加熱 3 小時之外。

10 < 範例 7 >

藉由實質上與比較範例 6 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了聚合反應產物進一步於 300°C 下加熱 7 小時之外。

< 範例 8 >

藉由實質上與比較範例 6 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了聚合反應產物進一步於 300°C 下加熱 12 小時之外。

< 比較範例 7 >

藉由實質上與比較範例 6 相同的方法，製造出 PAS 樹脂，除了聚合反應產物進一步於 300°C 下加熱 15 分鐘之外。

< 測試範例 2 >

20 依據實質上與測試範例 1 相同的方法，測量由比較範例 3 至 7，以及範例 5 至 8 所獲得之 PAS 樹脂的熔融黏度(melt viscosity, MV)、熔融溫度(Tm)與光度(Col-L)，並將結果顯示於表 2。

【表 2】

類別	熔融溫度 (°C)	光度(Col-L)	熔融黏度 (MV)
比較範例 3	254.6	47.9	1019
比較範例 4	265.7	48.3	995
範例 5	265.6	50.9	1024
比較範例 5	266.3	46.0	381
比較範例 6	266.8	48.9	963
範例 6	265.0	51.8	1011
範例 7	264.9	54.4	940
範例 8	264.3	55.2	1590
比較範例 7	266.8	45.3	192

如表 2 所示，由進一步包括聚合反應催化劑之比較範例 3 所獲得的聚合物，以及由進一步包括聚合反應終止劑之比較範例 4 與 5 所獲得的聚合物，與比較範例 1 相比，
5 係展現出改良的熱性質（熔融溫度）與退化的光度。

除此之外，在聚合步驟後，額外採取加熱步驟的範例 5 至 8，與比較範例 3 至 7 相比，係展現出具有相似熔融溫度與改良光度的聚合物。

C. 射出成型製品的製造

10 <範例 9>

用射出機（恩格爾機械，型號 ES75P）將 3 公斤範例 8 的 PAS 樹脂，製成試驗片，並依據 ASTM D638，進行拉伸性質的測試。在製程中，套管溫度自進料口處，依序為 270°C、300°C 以及 300°C，且噴嘴的溫度為 310°C。

15 測試結果顯示拉伸強度為 11,000 psi；拉伸模數為

830,000 psi；以及斷裂伸張率為 1.2%，符合 PAS 樹脂的性質。

< 比較範例 8 >

依據實質上與範例 9 相同的方法，將 3 公斤比較範例 3
5 的 PAS 樹脂，製成試驗片。

< 比較範例 9 >

依據實質上與範例 9 相同的方法，將 3 公斤市售且由
Macullum 製程所得之典型 PPS 的 Ryton 樹脂(雪佛龍-飛利
浦，Chevron-Philips)，製成試驗片。

10 < 範例 10 >

依據實質上與範例 9 相同的方法，將 2.85 公斤範例 8
之 PAS 樹脂，與 0.15 公斤比較範例 3 之 PAS 樹脂的乾式混
合物，製成試驗片。

< 範例 11 >

15 依據實質上與範例 9 相同的方法，將 2.7 公斤範例 8
之 PAS 樹脂，與 0.3 公斤比較範例 3 之 PAS 樹脂的乾式混
合物，製成試驗片。

< 範例 12 >

20 依據實質上與範例 9 相同的方法，將 1.5 公斤範例 8
之 PAS 樹脂，與 1.5 公斤比較範例 3 之 PAS 樹脂的乾式混
合物，製成試驗片。

< 範例 13 >

依據實質上與範例 9 相同的方法，將 2.85 公斤範例 8
之 PAS 樹脂，與 0.15 公斤比較範例 9 之 Ryton 樹脂的乾式

混合物，製成試驗片。

< 範例 14 >

依據實質上與範例 9 相同的方法，將 2.7 公斤範例 8 之 PAS 樹脂，與 0.3 公斤比較範例 9 之 Ryton 樹脂的乾式
5 混合物，製成試驗片。

< 範例 15 >

依據實質上與範例 9 相同的方法，將 1.5 公斤範例 8 之 PAS 樹脂，與 1.5 公斤比較範例 9 之 Ryton 樹脂的乾式
混合物，製成試驗片。

10 < 測試範例 3 >

測量由比較範例 8 至 9，以及範例 9 至 15 所獲得之 PAS 樹脂試驗片的熔融溫度(Tm)、光度(Col-L)、冷結晶溫度(Tcc)與結晶性(crystallinity)，並將結果顯示於表 3。

熔融溫度與冷結晶溫度係以掃描式熱差分析儀
15 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)所測量；並藉由將所得之聚合物與試驗片，以約 100 ea/g 的尺寸將其表面變得粗糙、在 170°C 下結晶 1 小時、以及以比色計(colorimeter)測量由國際照明委員會(CIE)實驗室的顏色模型所定義出的光度，完成顏色分析。光度是在由如同國際標準之國際照
20 明委員會(CIE)所定義出之顏色的基礎上，依據 Hunter L, a, b 計算而得，且其定義與規定，係具體地以 ASTM 的項目 E 308 與 E 1347 所描述。

試驗片的溫度是以密度梯度管(density gradient column)所測試，且之後以下列方程式計算，以獲得結晶性：

$$X_{c,v}(\%) = \frac{d - d_c}{d_a - d_c} \times 100$$

其中， $X_{c,v}$ 為試驗片的結晶化率；

d 為試驗片的密度；

5 d_c 為完全結晶態之 PAS 樹脂的理論密度；以及

d_a 為完全非結晶態之 PAS 樹脂的密度。

PPS 樹脂的 d_c 為 1.439 以及 d_a 為 1.320。

【表 3】

類別	樹脂(使用量)		熔融 溫度 (°C)	冷結晶 溫度 (°C)	光度 (Col-L)	結晶性 (體積比%)
範例 9	範例 8(3 公斤)		265.0	185.6	54.9	28.5
比較 範例 8	比較範例 3(3 公斤)		254.2	170.8	47.1	14.1
比較 範例 9	Ryton 樹脂(3 公斤)		277.1	243.2	32.4	37.3
範例 10	範例 8 (2.85 公斤)	比較範例 3(0.05 公斤)	264.4	184.9	54.7	28.6
範例 11	範例 8 (2.7 公斤)	比較範例 3(0.3 公斤)	263.5	184.1	54.2	27.6
範例 12	範例 8 (1.5 公斤)	比較範例 3(1.5 公斤)	258.7	178.2	51.6	19.4
範例 13	範例 8 (2.85 公斤)	Ryton 樹脂 (0.15 公斤)	274.3	234.6	53.5	34.7
範例 14	範例 8 (2.7 公斤)	Ryton 樹脂 (0.3 公斤)	276.8	240.5	52.4	36.8
範例 15	範例 8 (1.5 公斤)	Ryton 樹脂 (1.5 公斤)	277.0	242.4	43.2	36.8

當範例 9 與比較範例 8 至 9 的射出成型製品，與範例
10 10 至 12 以及範例 13 至 15 之由乾式混合物起始的射出成型
製品相比，範例 10 至 12 的製品顯示出範例 8 的改良光度，

且範例 13 至 15 的製品表現出非常高的結晶速度與增加的結晶性。

如上所述，本發明之 PAS 樹脂的製造方法，進一步包括在聚合步驟之後，於高溫下加熱聚合產物的步驟，並使用適量的聚合反應終止劑，以控制 PAS 樹脂的分子量，進而製造出具有優良熱性質與光度的 PAS 樹脂。



102年11月13日

十、申請專利範圍：

1. 一種聚芳硫醚樹脂的製造方法，包含有下列步驟：

a) 熔解並混合一組成物，該組成物包含有固態硫、碘化芳香基化合物與聚合反應終止劑；

b) 聚合步驟 a) 之該熔解混合物 1 至 30 小時，於此同時，自溫度為 180 至 250°C，與壓力為 50 至 450 Torr 的起始條件，增加溫度並降低壓力，以致最終反應條件的溫度為 270 至 350°C，與壓力為 0.001 至 20 Torr；以及

c) 步驟 b) 的聚合步驟之後，於溫度 285 至 340°C 下，加熱步驟 b) 的反應產物 1.5 至 20 小時。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚芳硫醚樹脂的製造方法，其中，該組成物包含 100 重量份的固態硫、相對於 100 重量份之該固態硫而言，500 至 10,000 重量份的碘化芳香基化合物，以及 1 至 30 重量份的聚合反應終止劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚芳硫醚樹脂的製造方法，其中，該聚合反應終止劑為至少一種選自下列所構成之族群：單碘芳香基化合物、苯駢噻唑、苯駢噻唑亞磺醯胺、秋蘭姆、以及二硫代胺基甲酸鹽。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之聚芳硫醚樹脂的製造方法，其中，該聚合反應終止劑為至少一種選自下列所構成之族群：碘聯苯、碘苯酚、碘苯胺、碘代苯甲酮、2-巰基苯駢噻唑、2,2'-二硫雙苯駢噻唑、N-環己基-2-苯駢噻唑亞磺醯胺、2-嗎啉基硫代苯駢噻唑、N-二環己基-2-苯駢噻唑亞磺醯胺、硫化四甲基秋蘭姆、二硫化四甲基秋蘭姆、二甲基二硫代胺基甲酸鋅、以及二乙基二硫代胺基甲酸鋅。

102.11.13

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚芳硫醚樹脂的製造方法，其中，該組成物更進一步包含至少一種聚合反應催化劑，係選自下列所構成之族群：1,3-二碘-4-硝基苯、1-碘-4-硝基苯、2,6-二碘-4-硝基苯酚以及 2,6-二碘-4-硝基苯。

5 6. 如申請專利範圍第 5 項所述之聚芳硫醚樹脂的製造方法，其中，相對於 100 重量份之該固態硫而言，該聚合反應催化劑的含量為 0.01 至 20 重量份。