

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6,
B6

本案已向：

英 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 1998.02.24. 案 號 : 9803714.6 , ☐ 有 ☒ 無 主 張 優 先 權

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

本發明係關於一種聚合組成物的製備方法、藉本發明方法所得之聚合組成物、複合物之製造方法、使用本發明方法所得之聚合組成物之預浸漬製品(prepreg)與成形物品、以及其製得之產品。本發明尤其關於一種所欲分子量範圍之聚芳香族組成物的製備方法、該方法所製得之組成物、一種複合物之製造方法、使用該組成物之預浸漬製品與成形物品、以及其製得之產品。

如環氧、氰酸酯、酚系與類似樹脂等可硬化組成物的用途,不論經強化與否,長久以來已知可用於廣泛種類的建築商業與軍事應用上。從運動用品、建築材料、空運、陸運、以及海運交通工具中均已發現輕重量之以碳為基質之堅韌材料可得到更好的表現。

更近以來,已知可將各種包含聚芳基熱塑性組分之聚芳香族組成物用於工程聚合物與複合物之製造中,該聚芳基熱塑性組份含以聚醚芳香族化合物與聚醚醚芳香族化合物形式之醚-及/或硫醚-聯結之重覆單元,使其於強度、斷裂韌性以及高溫安定性與抗性等上述結構應用中具有獨特的性質。

聚芳香族化合物之製備方法可從"Polyaromatics (聚芳香族化合物)", P. T. McGrail, Polymer International 41 (1996) 103-121 中得知,其對聚芳香族化合物與其合成做了一番回顧。傳統上該聚合物係藉由單體之鹼金屬鹽除水縮合之親核性方法而製得。

該回顧中詳細說明了已知包含重覆聚醚砜與酮單元之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

終

五、發明說明(ㄣ)

Victrex PES 與 PEEK 聚合物之合成,其係從雙酚-S 與氫醌中與一鹵化單體製備而得,傳統上藉由一可進行高分子量製造之方法進行。該方法需要對一種從室溫起為固態之二苯砜(DPS)溶劑中與單體鹼金屬鹽一起加熱。於所使用之升高反應溫度下除去產生成為反應副產物的水。因為 DPS 在室溫至高達約 150°C 下為一固體,它不可能在非極端溫度下使產物聚合物沉澱入一非溶劑中。在冷卻下形成之固體包括所欲聚合物之混合物、DPS 以及殘餘鹽,必須研磨成細粉並經過複雜的製造過程,以藉由瀝濾除去殘留的 DPS 與鹽。最後,使該聚合物乾燥。

化學計算與聚合條件須經非常精確的控制以避免聚合組成物與殘留的 DPS 及鹽一起瀝濾出。此意謂著聚合組成物的分子量必須夠高,以使其於萃取劑中之溶解度儘可能小。由於該聚合組成物之高分子量聚合組分的高相對黏度,其需要於升溫下處理,使得射出成型、灌注等等後續階段更加複雜化。

該回顧亦詳細說明了一種由雙酚-A 與 DCDPS 所製得之聚砜之合成。此方法傳統上需要與亞砜或砜中之單體鹼金屬鹽一起加熱,較佳於無水條件下之二甲亞砜(DMSO)中。為了在無水條件下進行該聚合反應,需要在一共沸混合物存在下於第一階段中形成鹼金屬鹽單體,而於開始第二階段聚合之前將水除去。典型上該方法係於一限制範圍內之最大反應溫度下進行,甚至在使用高反應性先驅物下,其亦不可能發展出高分子量。而且,此方法因其兩階段特性,需要除水

五、發明說明(ㄣ)

的中間處理步驟,並由於兩階段中均有共沸混合物的存在,需要以非水溶液介質進行產物聚合物之分離與處理,因而很累贅且所費不貲。

因此,本發明之第一目的在於提供一種聚芳香族組成物之製備方法,其中聚合反應與分離可在不受反應物組分所加之限制與不需除去反應副產物下獨立進行。

本發明之第二目的在於提供一種聚芳香族組成物之製備方法,其利用有效之流體組合,使該產物組成物以方便的形式進行有效的分離。

本發明之第三目的在於提供一種經計算聚合物分子量範圍之聚芳香族組成物的製備方法,其可在不受該方法所加之限制下達成,如溶解度之限制等等。

本發明之第四目的在於提供高品質之射出成型、灌注或其它成型物品,其係因本發明聚合組成物之改良處理優點而得致。

吾人目前很驚訝地發現上述目的可以另人滿意的方式,即利用一種新穎的聚芳香族組成物製備方法達成。

因此,在其最廣的方面,本發明提供一種包含至少一芳香族化合物或其一混合物之聚合組成物的製備方法,該方法包括:

- (i)在超過 100°C 下沸騰之第一流體中,製得一包含聚合先驅物之反應混合物;
- (ii)使該反應混合物受到超過 100°C 之第一上升溫度,以產生該聚合先驅物之鹼金屬鹽與其聚合反應產物;以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

(iii)使該反應產物混合物受到至少一第二溫度,並藉由與一份量之第二流體接觸,而將該反應產物以一大致上不溶於第二流體之聚合組成物形式分離出,該聚合組成物係來自實質上溶於該第二流體中之第一流體中分離出;

其中該方法係在實質上無有效量之共沸混合物存在下進行。

尤其有利者為本發明方法可以一個經整合的單階段方法進行。此特別原因為該方法可自行調節,或藉由揮發物之生成而以與反應之進行或反應組分本身相容的方式加以調節。

本發明方法的另一個優點為處理與分離經整合,使得任一者均不會因組分與條件的不相容而加限制於另一者上,而是採取處理與分離的特色以互相促進方便性與效率。

此處所指第一與第二流體,在任何該第一與第二反應與分離溫度下為液態的物質或物質之混合物。

該組成物在該第二流體中之可溶性較佳少於 20%,更佳少於 10%,例如為 0-5%。該第一流體在該第二流體中之可溶性較佳超過 50%,更佳超過 80%,例如為 85-100%。

很驚訝地發現本發明方法免除了選擇溶劑時的限制,使得聚合組成物可藉由稍早所定義的方便方式以進行沉澱而分離。

該第一流體適合包括至少一雙極無質子溶劑,其作用為促進聚合反應。在超過 100°C 下沸騰之第一流體較佳選自一或多種氧化硫,如亞砒與砒,甲醯胺,吡咯烷酮,環酮等等,例

五、發明說明 (5)

如式 $(CH_4)S(O)_2$ 之環丁砜(sulpholane)、式 $(C_6H_5)_2SO$ 之二苯基砜(DPS)、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAC)、式 $C_4H_8NCH_3$ 之 n-甲基吡咯烷酮(NMP)、以及環戊酮。該第一流體在如前述所定義之在該第一與第二溫度下為液相,儘管如此,其仍可包括一或多個組份,例如 DPS 之流體混合物,在所定義之該等溫度下並非液相。該溶劑較佳根據所使用單體之反應性及根據所欲使用之反應溫度加以選擇,例如該溶劑在 $100-200^\circ C$ 之範圍內沸騰,以與高反應性單體一起使用,或在超過 $200^\circ C$ 下沸騰,以與較不具反應性之單體一起使用。

在本發明方法之又一優點中,已發現本發明之聚合物更有利地溶於前述所定義之第一流體中,因此該方法可在高濃度及/或最適的時間-溫度分佈下進行。此導致明顯的處理成本的節省。

而且,本發明方法因包括分子量範圍與分佈等化學與物理聚合物特性而有高再現性。此使得該聚合組成物特別可用於對所用聚合物有嚴格功效要求之應用中。

該第二流體較佳為任何可表現出所要求溶劑特性之流體,例如選自醇類與除礦後之水,或除礦後之含水溶劑,以及其混合物。更佳者,如前所定義之第二流體於 $50-150^\circ C$ 之範圍內沸騰,最佳 $50-110^\circ C$,並包含水、一含水溶劑或 C_1-C_3 醇,最佳為水或甲醇。特別有利者為第一與第二流體沸騰範圍為採用可以高純度回收第一及/或第二流體,以作為重覆使用或棄置。

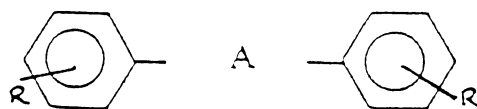
五、發明說明 (6)

在產物分離之前,可能需要過濾或者純化該反應溶液,以除去如鹼金屬反應產物等固態污染物。該純化後之反應溶液較佳包含少於 1000 ppm 之 KCl,更佳少於 500 ppm,最佳少於 200 ppm,例如在 10-150 ppm 之範圍內。本發明之一特別優點為可以溶液分離之方式進行純化,使得產物聚合物適合於與鹼金屬離子存在之不相容應用中。而且純化可使得聚合物之快速並有成本效率的回收。

在本發明之一較佳實施例中,分離係藉由將反應混合物降至一 90-125°C 範圍內之溫度,並與在 50-110°C 範圍內沸騰之如前所定義之第二流體接觸而進行。與第二流體接觸可以在第二流體接觸後,凝聚溫度低至足以避免第二流體蒸發所致之實質損失,並高至足以避免非同時相轉移之方式進行。

本發明之方法可用於非晶相或半晶相聚合物或其混合物之合成與分離。

至少一聚芳香族化合物較佳包括下式之重覆單元



其中 A 為一直接鏈結、氧、硫、-CO-或一兩價碳氫化合物基;

R 為任一種或多種芳香族環取代基,各自獨立地選自氫,

五、發明說明(7)

C₁-C₈之具支鏈或直鏈脂肪族飽和或不飽和脂肪基或一部份視情況包括一或多個選自 O, S, N, 或例如 Cl 或 F 等鹵基之異原子; 以及提供活性氫之基團, 特別是 OH, NH₂, NHR- 或 -SH, 此處 R 為一包含至多 8 個碳原子之碳氫化合物基, 或提供其它交聯活性者, 特別是環氧, (甲基)丙烯酸酯, 氰酸酯, 異氰酸酯, 乙炔或乙烯, 以乙烯基、烯丙基、或馬來醯亞胺、酞、噁唑啉及含飽和單體作為活性者; 及

其中該至少一聚芳香族化合物包括具反應性之垂掛及/或末端基團。

該至少一聚芳香族化合物更佳包括至少一聚芳基砜, 其包含醚聯結之重覆單元, 另外視情況包含硫醚聯結之重覆單元, 該等單元係選自包括

-(PhSO₂Ph)_n-

以及另外視情況

-(Ph)_a-

其中 Ph 為亞苯基, n=1 至 2, 並可為分數, a=1 至 3, 並可為分數, 且當 a 超過 1 時, 該等亞苯基透過一化學單鍵或一-SO₂-以外的兩價基團線性聯結, 或融合在一起, 其前提為該重覆單元-(PhSO₂Ph)_n-一直以一種比例存在於該至少一聚芳基砜中, 該比例使得在每一存在之聚合物鏈中平均串連至少兩個-(PhSO₂Ph)_n-單元, 該至少一聚芳基砜具有具反應性之垂掛及/或末端基團。

該聚芳香族化合物較佳包括聚醚砜, 更佳包括聚醚砜及聚醚砜聯結重覆單元之組合, 其中該亞苯基為間或對位, 較

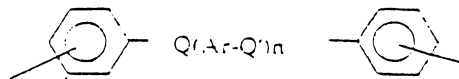
五、發明說明(q)



如前所定義,其中 A 為一直接鏈結、氧、硫、-CO-或一兩價碳氫化合物基。當該聚芳基砜為親核性合成之產物時,其單元可衍生自例如一或多種雙酚及/或相對應之雙硫醇或酚-硫醇,選自氫醌、4,4'-二羟基二苯、間苯二酚、二羟基萘(2,6 與其它異構物)、4,4'-二羟基苯甲酮、2,2'-二(4-羟基苯基)丙烷以及-甲烷。

若使用雙硫醇,其可於製程中形成,換言之,例如以下實施例所述之二鹵化物可與一鹼金屬硫化物或聚硫化物或硫代硫酸鹽反應。

此等額外單元之其它實例為下式者



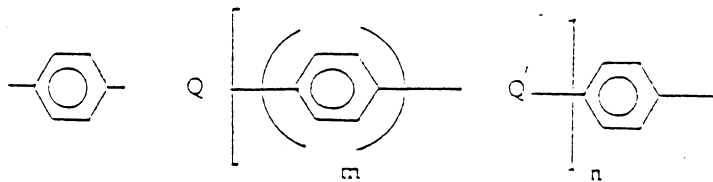
其中 Q 與 Q' 可為相同或不同,為 CO 或 SO₂; Ar 為一兩價芳香族化合物基;而 n 為 0, 1, 2 或 3,前提為在 Q 為 SO₂ 下,n 不為 0。Ar 較佳為至少一選自亞苯基、二亞苯基、或三亞苯基之兩價芳香族化合物基。特別的單元具有下式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

終

五、發明說明 (10)



其中 m 為 1, 2 或 3。當該聚合物為親核性合成之產物時,其單元可衍生自例如一或多種二鹵化物,例如選自 4,4'-二鹵基苯甲酮、4,4'-雙(4-氯苯基砒基)二苯、1,4-雙(4-鹵基苯甲醯)苯、4,4'-雙(4-鹵基苯甲醯)二苯。

當然它們可部分衍生自相對應之雙酚。

該聚芳香族化合物可為親核性合成之產物,得自鹵基酚及/或鹵基硫酚。在任何親核性合成中,該鹵素,若為氯或溴,可藉由銅催化劑之存在而活化。若該鹵素以一拉電子基活化,則此活化常常不需要。無論如何,氟化物通常比氯化物更具活性。該聚芳香族化合物之任何親核性合成較佳於一或多種鹼金屬鹽存在下進行,如 KOH 、 NaOH 或 K_2CO_3 ,其量比化學計算超過至多 10% 莫耳比。

如前所述,該至少一聚芳香族化合物包含具反應性末端基團及/或垂掛基團。末端基團可藉由單體之反應或分離前或後產物聚合物之後續轉化而得。較佳之基團為式 $\text{-A}'\text{-Y}$ 者,其中 A' 為兩價碳氫化合物基,較佳為芳香族化合物,而 Y 為一與環氧化物基團或與硬化劑或與其它聚合物分子上之類似基團反應之基團。 Y 之實例為提供活性氫之基團,尤其是 OH 、 NH_2 、 NHR' 或 -SH ,此處 R' 為一包含至多 8 個碳原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

終

五、發明說明 (11)

子之碳氫化合物基,或提供其它交聯活性者,特別是環氧,(甲基)丙烯酸酯,氰酸酯,異氰酸酯,乙炔或乙烯,以乙烯基、烯丙基、或馬來醯亞胺、酐、噁唑啉及含飽和單體作為活性者。

該聚芳香族化合物之數目平均分子量適合在 2000 至 60000 之範圍內。一可用之次範圍為超過 9000,特別是超過 10000,例如 11000 至 25000,或在 9000 以下,特別是在 3000 至 11000 之範圍內,例如 3000 至 9000,且在結構上以及化學引力上利用於交聯熱固性區域間提供堅韌熱塑性膠區域而比單獨之熱固性樹脂更具堅韌度。

根據本發明方法所製備之聚芳香族化合物可進一步與其它聚合物組合,例如前述熱固性聚合物。熱固性聚合物可選自包括一環氧樹脂,一加成聚合樹脂,特別是一雙馬來醯亞胺樹脂,一甲醛縮合樹脂,特別是一甲醛-酚樹脂,一氰酸酯樹脂,一異氰酸酯樹脂,一酚系樹脂,以及其中兩個或多個之混合物,而較佳環氧樹脂衍生自一或多個化合物基團的單一或聚縮水甘油基衍生物。該化合物包括芳香族二胺、芳香族單一級胺、胺基酚、多元酚、多元醇、聚羧酸等等,或其一混合物之化合物,一氰酸酯樹脂或一酚系樹脂。加成聚合樹脂之實例為丙烯酸類、乙烯類、雙馬來醯亞胺類、以及不飽和的聚酯。甲醛縮合樹脂之實例為尿素、蜜胺、以及酚。

該熱固性聚合物較佳包含至少一環氧、氰酸酯或酚系樹脂前驅物,其在大氣溫度下為液態,例如揭示於 EP-A- 0

五、發明說明 (2)

311 349, EP-A-0 365 168, EPA 91310167.1 中者或於 PCT/GB95/01303 中者。

一環氧樹脂可選自 N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷(如 Ciba-Geigy 所售之"MY 9663", "MY 720"或"MY 721"), 50°C 下之黏度為 10-20 Pa s; (MY 721 為 MY 720 之較低黏度版本,係設計以用於較高使用溫度); N,N,N',N'-四縮水甘油-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯(如 Shell 化學公司所售之 Epon 1071), 110°C 下之黏度為 18-22 泊; N,N,N',N'-四縮水甘油基-雙(4-胺基-3,5-二甲基苯基)-1,4-二異丙基苯(如 Shell 化學公司所售之 Epon 1072), 110°C 下之黏度為 30-40 泊;對胺基酚之三縮水甘油基醚(如 Ciba-Geigy 所售之"MY 0510"), 25°C 下之黏度為 0.55-0.85 Pa s;較佳之 25°C 下黏度為 8-20 Pa s;此較佳構成所用環氧組分至少為 25%;以如 2,2-雙(4,4'-二羥基苯基)丙烷(如 Dow 所售之"DE R 661"或 Shell 所售之"Epikote 828")等材料為基質之雙酚 A 以及酚甲醛類樹脂之二縮水甘油基醚,較佳之 25°C 下黏度為 8-20 Pa s;酚型酚醛類樹脂(如 Dow 所售之"DEN 431"或"DEN 438")之縮水甘油基醚,其中於低黏度類的變化較佳根據本發明製造組成物; 1,2-酞酸二縮水甘油基酯,如 GLY CEL A-100;二羥基二苯基甲烷(雙酚 F)之二縮水甘油基衍生物(如 Ciba Geigy 所售之"PY 306"),其屬低黏度類。其它環氧樹脂前驅物包括環脂肪族化合物,如 3',4'-環氧環己基-3,4-環氧環己烷羧酸酯(如 Ciba Geigy 所售之"CY 179"),以及 Union Carbide 公司之"Bakelite"範圍內者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(一四)

催化劑，使一樹脂前驅物至少部分硬化之產物。

組成物中熱塑性組分之重量比典型上在 5 至 100%之範圍內，較佳 5 至 90%，特別是 5 至 50%，例如 5 至 40%。

該熱固性膠與聚芳基芳香族化合物適合在一硬化劑存在下反應，以提供一樹脂組成物。該硬化劑適合選自任何已知硬化劑，例如揭示於 EP-A-0 311 349, EPA 91310167.1, EP-A-0 365 168 或 PCT/GB95/01303 中者，其併於此以為參考文獻，如每一胺基具有至多 500 之分子量之胺基化合物，例如一芳香族胺或一胍衍生物。特別的實例有 3,3'-與 4,4'-二胺基二苯基**砒**，(可自市場來源取得之“DDS”)，亞甲基二苯胺，雙(4-胺基-3,5-二甲基苯基)-1,4-二異丙基苯(可從 Shell 化學公司取得之 EPON 1062)；雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯(可從 Shell 化學公司取得之 EPON 1061)；4-氯苯基-N,N-二甲基-尿素，如 Monuron；3,4-二氯苯基-N,N-二甲基-尿素，如 Diuron 與二氰基二醯胺(可從 Pacific Anchor 化學公司取得之“Amicure CG 1200)。其它標準環氧硬化劑，如脂肪族二胺、醯胺、羧酸酐、羧酸以及酚等，可於需要時使用。若使用酚醛酚系樹脂作為主要的熱固性組分，則典型上使用如六亞甲基四胺(HMT)等甲醛產生劑作為硬化劑。

傳統上，如 EP-A-0 311 349 或 PCT/GB95/01303 中所述者，亦可使用環氧樹脂組分/硬化劑反應之催化劑，典型上為一路易士酸或鹼。

本發明之方法係用如前述定義之聚合前驅物而進行。特定而言，該等前驅物除了一具取代基之單酚，其中該取代基

五、發明說明(3)

爲一如前述定義之反應性基團 Y,可用以末端覆蓋該聚合物鏈,以及一鹼金屬鹽,如前述定義,用以藉由將水自雙酚除去而確保雙酚鹽之形成,此外,該前驅物尚包括一或多種如前述定義之二鹵化物,一或多種如前述定義之雙酚,作爲重覆單元。該等提供重覆單元之前驅物適合如前述定義般於第一流體中提供,並經除氣體。該鹼金屬鹽,較佳爲碳酸鉀,適合加至該反應混合物中,其受到至少一超過 100°C 之第一上升溫度一段所欲之長時間,以使得單體鹽可形成並反應。該反應混合物較佳經過至少一連續範圍內之第一上升溫度,例如在第一範圍內一段第一時間,超過該第一範圍之第二範圍內一段第二時間,以及超過該第一與第二範圍之第三範圍內又一段時間。對較低反應性之單體而言,舉例來說,第一上升溫度適合在 150-250°C 之級,較佳連續範圍分別爲 150-200°C, 180-220°C,以及 200-250°C,每一個均維持至多達 5 小時之時間,例如 10-60 分鐘,較佳者爲第一與第二時間 20-50 分鐘,而第三時間超過 3 小時。

應認知者爲任何時間-溫度分佈均可使用,以提供如前述定義之前驅物之反應。一特別的優點爲如前述定義之分佈可用以提供優良的程序控制以及末端控制,導致所欲之分子量分佈。

前驅物之相對量可根據所欲之聚合物組成加以選擇。因此,一包括所欲聚醚砜對聚醚醚砜比率之組成物可藉由使用雙酚與二鹵化物對相同莫耳量單酚之個別比例而製得。該雙酚與二鹵化物對相同莫耳量單酚之比例在 10:90-100:0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

給

五、發明說明 (16)

之範圍內,較佳 30:70-70:30,提供了具有相同 PES:PEES 比例之聚芳基砒。該前驅物之反應可於升溫下再進行一段時間,達一所欲之聚合物分子量範圍。在充足時間以使所有聚合前驅物反應之後,包括於開始時或於反應過程或分離前期間,引入一部份末端覆蓋組分,該反應可視為完成。

末端覆蓋組分較佳於開始時與聚合前驅物一起引入。其優點為避免需要在後來的淬火階段中打開反應器,而冒擾亂反應並引進如氧等等氣體污染物之危險。而且,無需限制在此理論上,認為在整個過程中,末端覆蓋組分之存在可能導致控制中與安定之聚合物鏈之成長,其為鏈長度自行調節之結果。此種自行調節可採取鏈持續成長,同時以末端覆蓋組分進行剪鏈之形式。

另外,末端覆蓋組分亦可於另一份量之第一流體中加入另一升溫下之反應聚合物組分中另一段時間。其優點為使反應混合物淬火,以中止分子量之進一步發展。該另一升溫之末端覆蓋或淬火溫度較佳在 200-250°C 範圍內一段 30-90 分鐘之時間。

末端覆蓋組分可與前述所定義之聚合前驅物相同或不同。包括鹵基或羥基反應性基團之末端覆蓋物可藉由加入過量之前述所定義提供聚芳基砒之重覆單元之組分而製得,例如使用稍微莫耳過量之二鹵化物或雙酚與單酚。此具有處理最少數目之組分之方便與準確之優點。另一種包括胺基反應性基團之末端覆蓋物可藉由一預定量之單體之加入而製得,其不提供聚芳基砒之重覆單元,例如胺基酚。其優點

五、發明說明 (11)

爲末端覆蓋計量係數與分子量發展之精確控制。該組成物以一固相沉澱物之形式分離,其可如前述所定義般根據已知之技術純化與乾燥。

由本發明方法所得之組成物可藉由與一適合之官能基化或衍生化試劑反應,而進一步轉化爲聚芳香族化合物之衍生物或類似物。例如根據已知技術,該末端覆蓋物可藉由提供該組成物於該反應溶液中加以改質,或在一適合溶劑與任何官能基化或衍生化試劑之溶液中後分離。另外,該組成物亦可根據已知技術提供於一適合溶劑與其它聚合物之溶液中,以提供可硬化之複合物。

在本發明之另一方面,提供一種以如前述所定義之本發明方法所得之聚合組成物。

在本發明之又一方面,提供將如前述所定義之第一或第二流體用於前述所定義之聚合組成物之製備中。

又一方面,根據本發明提供新穎方法之中間產物以製備前述所定義之聚合組成物。

又一方面,根據本發明提供一種樹脂配方,包括一聚芳香族化合物組分與如前述所定義之另一聚合物。

在本發明之又一方面,提供一種利用本發明方法所得組成物製造複合物之方法。

一種樹脂組成物特別適用於結構之製造上,包括承受負載或抗衝擊結構。爲此目的,其可包含一強化劑,如纖維。纖維可以短或切斷之形態加入,典型上平均纖維長度不超過 2 公分,例如約 6 毫米。另外且較佳,該纖維亦可爲連續,且舉

五、發明說明(8)

例而言可為單向設置之纖維或一織布,亦即該複合材料包括一預成型胚。短及/或切斷纖維與連續纖維兩者之組合可加以利用。該纖維可上膠(sized)或不上膠(unsized)。纖維典型上可以 5 至 35,較佳至少 20%重量比之濃度加入。就結構上的應用而言,較佳使用連續纖維,如玻璃或碳,特別是在 30 至 70,更尤其是在 50 至 70%體積比下。

該纖維可為有機,特別是如聚對亞苯基對酞醯胺等堅硬的聚合物,或為無機。在無機纖維中,可使用如"E"或"S"等玻璃纖維,或氧化鋁、氧化鋯、碳化矽、其它化合物陶瓷或金屬。一種非常適合的強化纖維為碳,尤其是石墨。已發現特別可用於本發明中之石墨纖維為 Amoco 所供應之商品名為 T650-35, T650-42 與 T300 者; Toray 所供應之商品名為 T800-HB 者;以及 Hercules 所供應之商品名為 AS4, AU4, IM8 與 IM7 者。

有機或碳纖維較佳未上膠,或以一可與本發明組成物相容之材料上膠,使其可溶於該液態前驅組成物而無不良反應,或使兩者均連結至該纖維與本發明之熱固性/熱塑性組成物。在特別的碳或石墨纖維中,未上膠或與環氧樹脂前驅物或熱塑性膠,如聚芳基**砒**,上膠者為佳。無機纖維較佳以使兩者均連結至該纖維與該聚合組成物之材料上膠;實例為加至玻璃纖維上之有機矽烷偶合劑。

該組成物可包含如傳統韌化劑,如具有反應性基團之液態橡膠,凝結劑,如玻璃珠,橡膠粒子與橡膠塗覆之玻璃珠,填料,如聚四氟乙烯,氧化矽,石墨,氮化硼,雲母,滑石與蛭石,色

五、發明說明 (9)

素,成核劑,以及安定劑,如磷酸鹽。此等材料與任何纖維性強化劑在該組成物中之總和至少應 20%體積比,其為聚砜/熱固性混合物之總體積之百分比。纖維與此等其它材料之百分比係根據於下述定義之溫度下硬化後之總組成計算而得。

該組成物較佳以如前述所定義之可硬化樹脂組成物形式使用,藉由混合該聚芳香族化合物、熱固性前驅物、以及(在某階段下)任何纖維性強化劑與其它材料而製得。一溶劑可存在。該溶劑與其比例經選擇,以使聚合物與樹脂前驅物之混合物形式為至少一安定乳化液,較佳為一明顯安定單相溶液。溶劑對聚砜之比率適合在 5:1 至 20:1 重量比之範圍內。較佳使用溶劑之混合物,例如一鹵化碳氫化合物與一醇之混合物,其比例適合在 99:1 至 85:15 之範圍內。此一混合物中方便的溶劑在 1 atm 壓力下應於低於 100°C 下沸騰,且在所使用之比例下可互溶。另外,該聚芳香族化合物與熱固性膠或前驅物亦可藉由熱熔及/或高剪切混合而在一起。

攪拌該混合物直到呈充分均相為止。之後,藉由蒸發除去任何溶劑,以得一樹脂組成物。蒸發適合在 50-200°C 下進行,且至少在其最後階段中,可在次大氣壓下進行,例如在 13.33 Pa 至 1333Pa (0.1 至 10 mm Hg)之範圍內。該樹脂組成物較佳包含至多 5% w/w 之揮發性溶劑,以於用以灌注纖維時幫助流動。此殘餘之溶劑將在與該灌注機器之熱滾輪接觸時去除。

五、發明說明 (20)

本發明之可硬化樹脂組成物可以已知之方式硬化。

該樹脂溶液形式之組成物適合轉移至一適合的模具或工具上,以製備一面板、預浸漬製品等等,該模具或工具係已經預熱至一所欲之除氣溫度。該安定之乳化液與任何強化、韌化、填充、成核材料或試劑等物組合,並升高溫度以開始其硬化。硬化適合在至高達 200°C 之升溫下進行,較佳在 160-200°C 之範圍內,更佳在約 170-190°C,並利用升壓以抑制逸脫氣體之變形效應,或抑制孔洞形成,適合的壓力為至多 10 巴,較佳在 3 至 7 巴絕對壓力之範圍內。該硬化溫度可適切地藉由於至多 5°C/分鐘下加熱而達成,例如 2°C 至 3°C/分鐘,並維持一段至多達 9 小時之所需時間,較佳至多達 6 小時,例如 3 至 4 小時。壓力徹底釋放,而溫度藉由於至多 5°C/分鐘下冷卻而降低,例如於至多 3°C/分鐘下。後硬化可於 190°C 至 200°C 範圍內之溫度、大氣壓力下利用適當的加熱速率進行,以改善產品之玻璃轉移溫度等等。

該樹脂組成物可能包含一些已存在或新加入的揮發性溶劑,例如可用作黏著劑或用以塗覆表面或可能藉由於發泡狀態下之鑄造而製造固態結構。短纖維強化可於硬化前併入組成物中。一纖維強化組成物較佳藉由通入基本上連續之纖維,使之與此樹脂組成物接觸而製得。所得之灌注纖維性強化劑可單獨使用或與其它材料併用,例如另一份量的相同或不同的聚合物或樹脂前驅物或混合物,以形成一成型物品。此技術於 EP-A-56703, 102158 以及 102158 中有更詳細的說明。

五、發明說明 (21)

進一步的步驟包括藉由例如壓縮模製、擠製、熔鑄或帶鑄而使形成不完全硬化之組成物,使此膜層疊層至纖維性強化劑,呈例如較短纖維之不織布、織布或基本上連續之纖維形式,其溫度與壓力條件足以使該混物流動及灌注該纖維,並使所得疊層物硬化。

灌注纖維強化劑之堆疊層,特別是由 EP-A-56703, 102158 以及 102158 中之一或多種步驟所製者,可藉由熱與壓力疊層在一起,例如藉由壓熱釜、真空或壓縮模製,或藉由加熱的滾輪,於高於該熱固性樹脂硬化溫度之溫度下為之,或者,若硬化已發生,則於高於該混合物之玻璃轉化溫度下為之,方便上來說至少 180°C,典型上至多達 200°C,而壓力特別在超過 1 巴下,較佳在 1-10 巴之範圍內。

所得多層之疊層物可為各向異性(anisotropic),其中該纖維為連續且為單向性,基本上彼此的位向為互相平行,或在其每一層中為擬各向同性(quasi-isotropic),其中該纖維相對於上下堆層中者而言朝向一角度,方便上來說在大部分準各向同性疊層物中為 45°,但也可能為例如 30°或 60°或 90°,或介於中間。位向介於各向異性與擬各向同性之間,且可使用組合疊層物。適合的疊層物包含至少 4 層,較佳至少 8 層。層數視疊層物之應用而定,例如所需之強度,也有可能需要包含 32 層,甚至更多層,例如數百層之層合物。在介層區域中可能有如前所述之凝聚物。織物為擬各向同性或各向異性與擬各向同性之中間物質之一實例。

可使用 PCT/IB/00701 中所揭之一硬化劑製得一樹脂組

五、發明說明 (7)

成物,其內容併於此以爲參考,藉此,該可硬化樹脂組成物適合於低於某一溫度下硬化,而該溫度爲構成模具或工具之材料溫度,而於模具或工具上或之中硬化該樹脂組成物,而以此方式會變得對熱敏感,更佳之溫度爲升壓下低於或等於 200°C ,最佳之溫度爲 3 至 7 巴壓力範圍下低於或等於 180°C 。此組成物適合在一段少於或等於 6 小時之時間內硬化,較佳少於或等於 4 小時,最佳少於或等於 3 小時之級。

在本發明之又一方面,提供一種製造熱固性樹脂之方法,包括在適合的模具或工具中獲得該樹脂組成物,或於欲成形之對等狀態下,使組成物在適合壓力下,如大氣壓力下,受到所欲之升溫,並維持該溫度一段所需之時間。該溫度較佳如前述所定義般選擇,參考所使用之模具等物之溫度敏感性或其它因素,更佳者爲升壓下低於或等於 150°C 。較佳之時間如前述定義般決定。

在本發明之又一方面,提供一種複合模具或工具之使用,以於成形期間如前述定義般容納或支撐本發明之組成物。此複合工具較佳由任何適合的不飽和聚酯或熱固性樹脂所組成,如抗熱性超過所使用之成形溫度之環氧或雙-馬來醯亞胺。適合以玻璃纖維的形式提供強化效果。複合模具可以傳統方式製備,以作爲根據本發明之使用。

在本發明之又一方面,提供一種預浸漬製品,其包含如前所定義之組成物與連續纖維,由如前所定義之方法製得。

在本發明之又一方面,提供一種複合物,其包含如前所定義之預浸漬製品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

在反應完成的同時,使該聚合物溶液冷卻至 $<60^{\circ}\text{C}$,並使該聚合物沈澱於攪拌中的甲醇。環丁砜極易溶於甲醇中,亦極易溶於水中。然後將該聚合物自甲醇中濾出,接著以水與稀醋酸泡軟、再過濾、並清洗數次,直到流出物之 pH 為中性為止。然後於 100°C 下使該聚合物乾燥一夜。

當該雙酚鹽形成時,其藉由置換氨基而與 DCDPS 反應,產生一醚聯結物與氯化鉀副產物。雙酚鹽形成與氨基置換持續至所有單體都消耗殆盡,且不再有更多的雙酚鹽留下為止。所得聚合物以氯為末端。

實例 1.1 - 40:60 PES:PEES 共聚物之合成,其末端為氯,計得之分子量為 3000-15000

使用環丁砜作為聚合溶劑,並使用計量之單體,利用實例 1 所述之步驟合成聚合物,使得所有聚合物均以氯為末端。

視計得之分子量而定,該聚合沉澱物可為微細粉末之形式(莫耳重量 $<5,000$),亦可為粗糙/線狀沉澱物(莫耳重量 $>9,000$)。

實例 1.2 - 聚合物特性

乾燥後聚合物的特性以其簡化黏度(以 25°C 下 DMF 中之 1% 溶液測量)、其分子量分佈(利用凝膠滲透色層分析法(GPC))、以及其末端基團化學與以 M_n 值表示之分子量(利

五、發明說明 (7)

用核磁共振(NMR))代表。

結果示於表 1.1 與 1.2 以及圖 1.1 中。

表 1.1 40:60 PES:PEES 共聚物之分子量系列

計得之分子量	簡化黏度 (1%在 DMF 中)	末端基團 * (NMR)	M _n (NMR)
3000.00	0.13	14.5 CL	3700.00
5000.00	0.18	9.4 CL	5700.00
7000.00	0.23	6.4 CL	8500.00
9000.00	0.28	5.3 CL	10200.00
10000.00	0.30	3.9 CL	13847.00
15000.00	0.42	2.5 CL	21700.00

*每 100 個重覆單元之末端基團

計得之聚合物分子量可以高準確度產生,並與 M_n (NMR)具有線性關係。

以實例 1 之方法製得之聚合物已重覆數次,具有高度再現性,在每一例中,對任何計得之分子量而言,該簡化黏度之標準誤差變化為 ± 0.01 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

表 1.3-計得之分子量為 7,000 且均以氯為末端之 PES:PEES 共聚物

PES:PEES	簡化黏度	末端基團 (NMR)	Mn (NMR)
100:0	0.22	4.5 CL	10300.00
90:10	0.24	4.7 CL	9913.00
80:20	0.24	5.2 CL	9161.00
70:30	0.25	4.7 CL	10433.00
60:40	0.24	5.2 CL	9709.00
50:50	0.23	5.4 CL	9591.00
40:60	0.24	5.9 CL	9200.00
30:70	0.25	6.0 CL	9232.00
20:80	0.27	7.1 CL	8521.00
10:90	不溶	-	-
0:100	不溶	-	-

包含較高量 PEES 之共聚物因為高結晶程度(40%)，而顯然不溶於 DMF 與 NMR 所用溶劑中。由於聚合物自該環丁砜溶劑中冷卻，該聚合物被認為已變成高結晶性。

比較例 1 - 40:60 PES:PEES 共聚物之合成，其末端為氯，利用 DPS 溶劑與固相分離

利用第 3 頁中所述之習知方法製得一共聚物。此方法

五、發明說明 (28)

使用如實例 1 中之時間-溫度分佈,但包括額外維持於 265°C 與 280°C 下,其就處理而言較不好。

為確保利用實例 1 方法之聚合物不受聚合物溶劑與所使用之最終聚合溫度之影響,將聚合物樣品加以比較。

1. 由 DPS 合成,進行固相分離之以 Cl 為末端之 40:60 PES:PEES 共聚物(比較例 1),簡化黏度=0.24
2. 根據實例 1 合成之以 Cl 為末端之 40:60 PES:PEES 共聚物(比較例 1),簡化黏度=0.24
3. 以胺為末端之 KM 樹脂(市面上由 CEL 生產),簡化黏度=0.24

C^{13} NMR 的比較顯示所有聚合物均相同。在聚合物骨架內的排序完全為任意,事實上該 NMR 的軌跡可完全互相重疊。

4. KM119 樹脂(市面上由 Fiberite 公司生產), $M_n=7700$, 而 $M_w=17200$ 。
5. 根據實例 1 合成之以 Cl 為末端之 40:60 PES:PEES 共聚物(比較例 1), $M_n=7320$, 而 $M_w=17000$ 。

樣品 4 (圖 1.2)與樣品 5 (圖 1.3)之 GPC 軌跡之比較,清楚顯示兩個軌跡完全重疊。此證明兩種材料之分子量分佈相同。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

實例 2 - 40:60 PES:PEES 共聚物之合成,其末端為羥基,經計算具有 7,000 之分子量

將雙酚-S (18.92 克)、二氯二苯基砒(52.84 克)以及氫醌(12.49 克)加入三頸圓底瓶中。將環丁砒(194 莫耳)加至反應物中。然後使反應瓶中以氮氣沖刷。於 RT 下攪拌反應物,同時加入碳酸鉀(27.60 克)。如以上實例 1 中所述般進行反應與分離。該反應有其優點,因為以一重覆單體單元提供末端覆蓋,使起始物的測量與方法的準確度簡化。

實例 2.1 - 共聚物之合成,其末端為羥基,計得之分子量為 5000-15000。

使用環丁砒作為聚合溶劑,並使用計量之單體,利用實例 2 所述之步驟合成聚合物,使得所有聚合物均以羥為末端。

實例 2.3 - 聚合物特性

乾燥後聚合物的特性以其簡化黏度(以 25°C 下 DMF 中之 1%溶液測量)、其分子量分佈(利用凝膠滲透色層分析法(GPC))、以及其末端基團化學與以 Mn 值表示之分子量(利用核磁共振(NMR))代表。

結果示於表 1.1 與 1.2 以及圖 1.1 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (30)

表 2.1 40:60 PES:PEES 共聚物之分子量系列

計得之分子量	簡化黏度 (1%在 DMF 中)	末端基團* (NMR)	M _n (NMR)
5000.00	0.26	5.2 OH	10548.00
7000.00	0.30	3.7 OH	14824.00
9000.00	0.33	3.0 OH	18205.00
12000.00	0.38	2.8 OH	19472.00
15000.00	0.43	2.0 OH	27,237

*每 100 個重覆單元之末端基團

以 Mw 對 dWf/dLog[M]之對數圖形式表示之 GPC 數據可見於圖 2.1 中。此不僅顯示分子量控制可藉本發明方法達成,同時亦可達成重量分佈控制,藉此可看出一類似的分佈,對一更高的重量範圍而言達到更高的分子量。

從聚合物特性的檢測中,在表 2.1 中可清楚看到,當計得之分子量增加時,可達成對真實分子量之線性回應。

所有呈現於表 2.1 中之聚合物均具有 100%羥基末端基團。

實例 2.4 - 一熱塑性:熱固性配方之製備,硬化成淨樹脂鑄物

環氧組分(MY0510, 26.5 份重量與 PY306, 27.7 份重量)經預稱重放入一 250 毫升之馬口鐵罐中。在加入表 2.1 中

五、發明說明 (21)

所列出之聚合物前，先加入二氯甲烷作為溶劑。當溶化時，加入 4,4-DDS (20.76 份重量)，使溶劑體積降至一程度，藉以使該樹脂混合物可加至一 15 公分乘 10 公分的開放金屬鑄模中，其已預先加熱至所欲之除氣溫度。然後於真空下使該樹脂溶液除氣 45 分鐘，之後增加烘箱的溫度至 180°C 的硬化溫度，除去真空。

評估經硬化疊層物之淨樹脂機械性質，以及系統的形貌。結果示於表 2.2 中。

表 2.2 - 表 2.1 之聚合物之淨樹脂機械性質

計得之 分子量	撓曲模 數 (GPa)	降伏強度 (Mpa)	抗斷強度 (Mpa m ^{-3/2})	斷裂韌性 (KJm ⁻²)	延展性 因子 (毫米)
5000.00	3.50	158.00	1.50	0.73	0.15
12000.00	3.60	155.00	1.92	1.18	0.26
15000.00	3.50	159.00	2.17	1.43	0.31

數據顯示樹脂鑄物在高達 20,000 之重量範圍下具有優異的機械性質。此使得可藉重量範圍而選擇配方用於聚合物與處理之方便性，而不需犧牲機械性質。

表 2.1 中詳列之那些材料之外形可見於圖 2.1-2.3 中。

圖 2.1 中之外形代表具有 Mw 5000 (Mn 10,000) 聚合物之相結構。其外形顯示出一粗糙的共連續相結構。

與圖 2.2 相關之外形表現出具有 Mw 12000 (Mn

五、發明說明(ㄏ)

實例 3.2 - 聚合物特性

聚合物的特性如說明於以上實例 2.2 中之特性表示。
結果示於表 3.1 中。

表 3.1

計得之 分子量	簡化黏度 (1%在 DMF 中)	以 NMR/100 重 覆單元所測定 之末端基團	%NH ₂	以 NMR 測定之 M _n
7,000	0.21	0.8 OH, 6.5 NH ₂	89	7,462
8,000	0.22	0.8 OH, 5.6 NH ₂	88	7,782
9,000	0.23	0.8 OH, 4.9 NH ₂	87	9,573
10,000	0.24	0.9 OH, 4.6 NH ₂	84	9,900
12,000	0.26	0.9 OH, 3.3 NH ₂	79	11,852
20,000	0.33	0.7 OH, 2.2 NH ₂	76	18,800

從表 3.1 中顯示,聚合物跟隨一種分子量趨勢,其係根據改變計得之分子量並使 MAP 加入量固定在 100%,以化學計量係數為準。所有聚合物均具有與某份量胺之具反應性末端基團,在很多例子中為 80%以上。

實例 3.3 - 淨樹脂鑄物之製備

利用以上實例 2.4 之方法製得淨樹脂鑄物。

五、發明說明 (34)

表 3.2 - 樹脂鑄物的機械特性

計得之 分子量	降伏強度 (Mpa)	模數 (GPa)	斷裂韌性 (KJm ⁻²)	抗斷強度 (Mpam ^{-3/2})	延展性 因子 (毫米)
7,000	160	3.8	0.61	1.38	0.13
9,000	162	3.4	0.59	1.36	0.12
12,000	158	3.4	0.69	1.41	0.14
20,000	161	3.5	0.76	1.58	0.16

表 3.2 中之結果顯示,該淨樹脂機械性質顯然在所研究的分子量範圍內幾乎相同。

此意謂在整個分子量範圍內,任何聚合物均將產生優異程度的韌性。

比較例 3

將以上實例 3.3 的方法用於具有 Mn 8,300, MW 23,000, RV 0.22 以及 85%胺末端與 15%羥基末端之市售 KM 樹脂(可自 Fiberite 公司取得)而製造一淨樹脂鑄物。表 3.3 中之樹脂鑄物機械性質與表 3.2 中之性質比較下為相同,顯示本發明之樹脂鑄物的市場適性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

表 3.3

撓曲模數	降伏強度	抗斷強度	斷裂韌性	延展性因子
3	161	1.18	0.5	0.09
3.6	167	1.23	0.5	0.09

詳列於表 3.2 中之硬化淨樹脂材料之外形(TEM)可見於圖 3.3-3.6 中。

圖 3.3 中具 MW 7000 (M_n 7,462)之聚合物樹脂之外形顯現出一可能的細微共連續相。當圖 3.4 與 3.5 中之分子量分別由 MW 9,000 升至 12,000 (M_n 9,573 至 11,852)時,該相尺寸在粗糙度上增加。

當分子量到達 12,000 以上時,外形顯現出相當粗糙的形貌,其顯然介於共連續與相反轉系統間,如圖 3.6 中所見者。結果指出黏度與分子量成正比,使得可選擇低分子量聚合物,其必須在樹脂鑄物中得到良好的溼潤。

實例 3.4 - 以一較少量的間-胺基酚為基質之 40:60 PES:PEES 共聚物之分子量系列

對以下系列聚合物進行如實例 3 所述之 PES:PEES 共聚物之合成。MAP 之加入量係根據加入 1.7 莫耳胺源作為末端覆蓋物,以 85%MAP 化學計量係數為準。所用碳酸鉀之量係以 3.0%過量為準。結果示於表 3.4 與圖 3.1 及 3.2

五、發明說明 (36)

中,同時參考以上實例 3.2。

表 3.4 - 85% MAP 化學計量係數聚合物之機械數據

計得之 分子量	簡化黏度 (1%在 DMF 中)	以 NMR/100 重 覆單元所測定 之末端基團	%NH ₂	以 NMR 測定之 Mn
7,000	0.21	0.5 OH, 5.3 NH ₂	91	9,392
8,000	0.22	0.3 OH, 4.7 NH ₂	94	10,885
9,000	0.24	0.5 OH, 4.3 NH ₂	90	11,339
10,000	0.25	0.7 OH, 3.8 NH ₂	84	12,251
12,000	0.28	0.9 OH, 3.1 NH ₂	78	13,583
20,000	0.35	0.8 OH, 2.0 NH ₂	72	18,095

從表 3.4 所得的結果可與從表 3.1 所得的結果加以比較,顯示出對指定之相同計得分子量而言,聚合物僅在真實分子量值上有差異。同時,一些較低計得分子量之聚合物顯然得到稍高量的胺末端。

簡化黏度對計得分子量之圖示於圖 3.5 中。可清楚看出,對以其 RV 表示之聚合物之特定分子量而言,間胺基酚之量造成重量範圍的偏移。聚合物 Mn 值作為計得分子量之函數圖示於圖 3.6 中。在具有圖 3.5 中之 RV 數據之例子中,可清楚看出所用 MAP 量之函數對聚合物分子量之效應。

GPC 數據之比較顯示在上例中分子量維持定值,但分佈有所變化。

五、發明說明(37)

利用以上實例 3.3 之方法將聚合物配置成樹脂鑄物,並加以評估,如表 3.5 中所示。

表 3.5 – 樹脂鑄物的機械性質

計得之 分子 量	降 伏 強 度 (Mpa)	模 數 (GPa)	斷 裂 韌 性 (KJm ⁻²)	抗 斷 強 度 (Mpa m ^{-3/2})	延 展 性 因 子 (毫 米)
7,000	161	3.6	0.59	1.35	0.12
9,000	161	3.4	0.65	1.46	0.14
12,000	159	3.3	0.75	1.53	0.16

以上結果與表 3.2 中所得者一致,顯示聚合物表現出與習知方法所製得之樹脂所預期者相同的韌度。

實例 3.5 – 實例 3 方法之再現性

利用實例 3 之方法合成 40:60 PES:PEES 共聚物,但間胺基酚之量有所變化。結果示於表 3.6 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(38)

表 3.6 - 具有 10,000 之計得分子量之聚合物

% MAP	末端基團	M _n	%NH ₂
50	1.2 CL, 2.2 NH ₂	15,870	64.7
75	1.0 OH, 3.4 NH ₂	12,295	77.3
85	0.7 OH, 3.8 NH ₂	12,251	84
100	0.9 OH, 4.6 NH ₂	9,887	83.6
110	1.25 OH, 4.6 NH ₂	9,256	78.6

表 3.6 中之資訊顯示間胺基酚在理論上可少加達 25%，而聚合物仍具有 100%之反應性末端，得到所欲之性質。即使間胺基酚多加達 10%，聚合物仍然符合要求。

實例 3.6 - 生產規模方法之再現性

測量以下規模之 40:60 PES:PEES 共聚物之聚合物性質，其為實例 3 之 500 cm³ 規模之變化例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明 (29)

表 3.7 - 250 cm³ 規模

計得之 Mwt	由 NMR 所得之 Mn	簡化黏度	由 NMR 所得之 末端基團
7,000	7,500	0.21	89% 胺, 11% 羥基
8,000	7,782	0.22	88% 胺, 12% 羥基
9,000	9,537	0.23	87% 胺, 13% 羥基
10,000	10,866	0.23	86% 胺, 14% 羥基
12,000	11,852	0.26	79% 胺, 21% 羥基

表 3.8 - 2 升規模

計得之 分子量	簡化黏度	以 NMR 測定 之末端基團	%NH ₂	以 NMR 測定之 Mn
7,000	0.21	0.8 OH, 4.6 NH ₂	84.2	9,102
10,000	0.24	0.8 OH, 4.6 NH ₂	84.2	10,100
12,000	0.28	0.8 OH, 3.2 NH ₂	80	13,500
15,000	0.29	0.7 OH, 2.6 NH ₂	79	16,422

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (40)

表 3.9 - 50 升規模

計得之 Mwt	由 NMR 所得之 Mn	簡化黏度	由 NMR 所得之 末端基團
7,000	7,976	0.21	87% 胺, 13% 羥基
8,000	8,380	0.22	86% 胺, 14% 羥基
9,000	9,400	0.23	86% 胺, 14% 羥基
10,000	10,466	0.24	87% 胺, 13% 羥基
12,000	11,339	0.27	83% 胺, 17% 羥基

表 3.10 - 350 升規模

在此規模中,重覆數次計得分子量 9,000

計得之 Mwt	由 NMR 所得之 Mn	簡化黏度	由 NMR 所得之 末端基團
9,000	9,540	0.24	81% 胺, 19% 羥基
9,000	9,384	0.24	86% 胺, 14% 羥基
9,000	9,548	0.24	83% 胺, 17% 羥基
9,000	9,225	0.24	88% 胺, 12% 羥基
9,000	9,565	0.24	79% 胺, 21% 羥基

表 3.7 至 3.10 中所呈現之數據與表 3.1 及 3.4 中所呈現數據之比較顯示,在實驗誤差下,不同規模衍生之聚合物之聚合物性質非常相似。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

製備聚合物的方法

本發明係關於一種包含至少一芳香族化合物或其一混合物之聚合組成物的製備方法,該方法包括:

- (i)在超過 100°C 下沸騰之第一流體中,製得一包含聚合先驅物之反應混合物;
- (ii)使該反應混合物受到超過 100°C 之第一上升溫度,以產生該聚合先驅物之鹼金屬鹽與其聚合反應產物;以及
- (iii)使該反應產物混合物受到至少一第二溫度,並藉由與一份量之第二流體接觸,而將該反應產物以一大致上不溶於第二流體之聚合組成物形式分離出,該聚合組成物係來自實質上溶於第二流體中之第一流體中;

英文發明摘要(發明之名稱: Process for Preparing Polymers)

Process for the preparation of a polymer composition comprising at least one aromatic or a mixture thereof, the process comprising:

- i) obtaining a reaction mixture comprising polymer precursors in a first fluid boiling in excess of 100°C;
- ii) subjecting the reaction mixture to a first elevated temperature in excess of 100°C to generate the alkali metal salts of polymer precursors and the polymer reaction products thereof; and

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

其中該方法係在實質上無有效量之共沸混合物存在下進行；本發明並關於其新穎中間產物；藉此所得之聚合組成物；其樹脂配方；其複合物之製造方法；以及其用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：)

- iii) subjecting the reaction product mixture to at least a second temperature and isolating the reaction product in the form of a polymer composition which is substantially insoluble in a second fluid, from the first fluid which is substantially soluble in the second fluid, by contacting with an amount of second fluid;

wherein the process is conducted in substantial absence of an effective amount of an azeotrope; novel intermediates thereof; polymer composition obtained thereby; resin formulations thereof; method for manufacture of composites thereof; and uses thereof.

訂

六、申請專利範圍

分鐘且第三時間係維持超過 3 小時。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中第一與第二流體在該第一與第二及分離溫度下為液態。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中該組成物在該第二流體中可溶達少於 20%。

6. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中該第一流體在該第二流體中可溶達超過 50%。

7. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中該第一流體包含至少一雙極無質子溶劑,其係選自式 $(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{O})_2$ 之環丁砜(sulpholane)、式 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 之二甲基亞砜(DMSO)、式 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ 之二苯基砜(DPS)、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAC)、式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCH}_3$ 之 n-甲基吡咯烷酮(NMP)、以及環戊酮。

8. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中該第一流體包括一流體混合物,其中之任一種或多種組分在該第一與第二及分離溫度下為非液態相。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法,其中該組分為 DPS。

10. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,在產物分離前另外包括過濾或其它純化反應溶液之步驟,以除去固態污染物。

11. 根據申請專利範圍第 10 項之方法,其中該固態污染物為鹼金屬反應產物。

12. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中分離係藉由將反應混合物降至 90-125°C 範圍內之溫度,並與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

在 50-110°C 範圍內沸騰之第二流體接觸而進行。

13. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中該至少一聚芳基醚化合物包括至少一聚芳基**砜**,其包含醚聯結之重覆單元,另外視情況包含硫醚聯結之重覆單元,該等單元係選自包括

$-(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n-$

以及另外視情況

$-(\text{Ph})_a-$

其中 Ph 為亞苯基, $n=1$ 至 2,並可為分數, $a=1$ 至 3,並可為分數,且當 a 超過 1 時,該等亞苯基透過一化學單鍵或一 $-\text{SO}_2-$ 以外的兩價基團線性聯結,或融合在一起,其前提為該重覆單元 $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n-$ 一直以一種比例存在於該至少一聚芳基**砜**中,該比例使得在每一存在之聚合物鏈中平均串連至少兩個 $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n-$ 單元,該至少一聚芳基**砜**具有具反應性之側基及/或末端基團。

14. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中該聚芳基醚之數目平均分子量在 2000 至 60000 之範圍內。

15. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中該聚芳香族化合物進一步與一另外的熱固性聚合物組合,其係選自包括一環氧樹脂,一加成聚合樹脂以及其之混合物。

16. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中該聚芳香族化合物進一步與一另外的熱固性聚合物組合,其係選自一雙馬來醯亞胺樹脂,一甲醛縮合樹脂,以及其之混合物。

六、申請專利範圍

17. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中該聚芳香族化合物進一步與一另外的熱固性聚合物組合,其係選自包括一甲醛-酚樹脂,一氰酸酯樹脂,一異氰酸酯樹脂,一酚系樹脂,以及其中兩個或多個之混合物。

18. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中將該鹼金屬鹽加至該受到超過 100°C 之至少一第一升溫之反應混合物中一段所欲之延伸時間,以使單體之鹽形成並反應。

19. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中末端覆蓋組分係於開始時與聚合先驅物一起引入,或在進一步升高之末端覆蓋或淬火溫度下一段額外的時間,將另一份量的第一流體加入該反應後之聚合物組分中。

20. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中末端覆蓋組分與申請專利範圍第 1 項中所定義之一聚合先驅物相同。

21. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其中所得之該組成物進一步藉由與一適當之官能基化或衍生化試劑反應,而轉化為該聚芳基醚化合物之衍生物或類似物。

22. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法,其用於非晶相或半晶相聚合物或其混合物之合成與分離。

23. 一種以申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之方法所製得之聚合組成物。

24. 根據申請專利範圍第 23 項之聚合組成物,其中該純化後之反應溶液包含少於 1000 ppm 之 KCl。

六、申請專利範圍

25. 一種樹脂配方,其包括申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之方法所製得之聚合組成物以及一額外的聚合物。
26. 一種預浸漬製品,其包括根據申請專利範圍第 23 項之組成物或第 25 項之配方以及一連續性纖維。
27. 一種複合物,其包括根據申請專利範圍第 26 項之預浸漬製品。
28. 一種熱塑性塑膠之成形產物,其包括藉由申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之方法所製得之組成物。
29. 一種經熱塑性塑膠改質之熱固性樹脂之成形產物,其包括藉由申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之方法所製得之組成物。
30. 一種熱塑性塑膠之成形產物,其包括申請專利範圍第 26 項之預浸漬製品。
31. 一種經熱塑性塑膠改質之熱固性樹脂之成形產物,其包括申請專利範圍第 26 項之預浸漬製品。
32. 一種熱塑性塑膠之成形產物,其包括申請專利範圍第 27 項之複合物。
33. 一種經熱塑性塑膠改質之熱固性樹脂之成形產物,其包括申請專利範圍第 27 項之複合物。
34. 一種根據申請專利範圍第 23 至 24 項中任一項之聚合組成物的用途,其係用於製造運輸工業、鐵軌與車廂工業或建築/結構工業之產品,或用於包括高溫黏著劑應用或其它商業應用之非高效能運輸應用、非建築應用與黏著劑應用中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

35. 根據申請專利範圍第 34 項之用途,其中運輸工業係指太空、航空或汽車陸運或航海交通工業。

36. 一種根據申請專利範圍第 25 項之樹脂配方的用途,其係用於製造運輸工業、鐵軌與車廂工業或建築/結構工業之產品,或用於包括高溫黏著劑應用或其它商業應用之非高效能運輸應用、非建築應用與黏著劑應用中。

37. 根據申請專利範圍第 36 項之用途,其中運輸工業係指太空、航空或汽車陸運或航海交通工業。

38. 一種根據申請專利範圍第 26 項之預浸漬製品的用途,其係用於製造運輸工業、鐵軌與車廂工業或建築/結構工業之產品,或用於包括高溫黏著劑應用或其它商業應用之非高效能運輸應用、非建築應用與黏著劑應用中。

39. 根據申請專利範圍第 38 項之用途,其中運輸工業係指太空、航空或汽車陸運或航海交通工業。

40. 一種根據申請專利範圍第 27 項之複合物的用途,其係用於製造運輸工業、鐵軌與車廂工業或建築/結構工業之產品,或用於包括高溫黏著劑應用或其它商業應用之非高效能運輸應用、非建築應用與黏著劑應用中。

41. 根據申請專利範圍第 40 項之用途,其中運輸工業係指太空、航空或汽車陸運或航海交通工業。

42. 一種根據申請專利範圍第 28 至 29 項中任一項之產物的用途,其係用於製造運輸工業、鐵軌與車廂工業或建築/結構工業之產品,或用於包括高溫黏著劑應用或其它商業應用之非高效能運輸應用、非建築應用與黏著劑應用中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

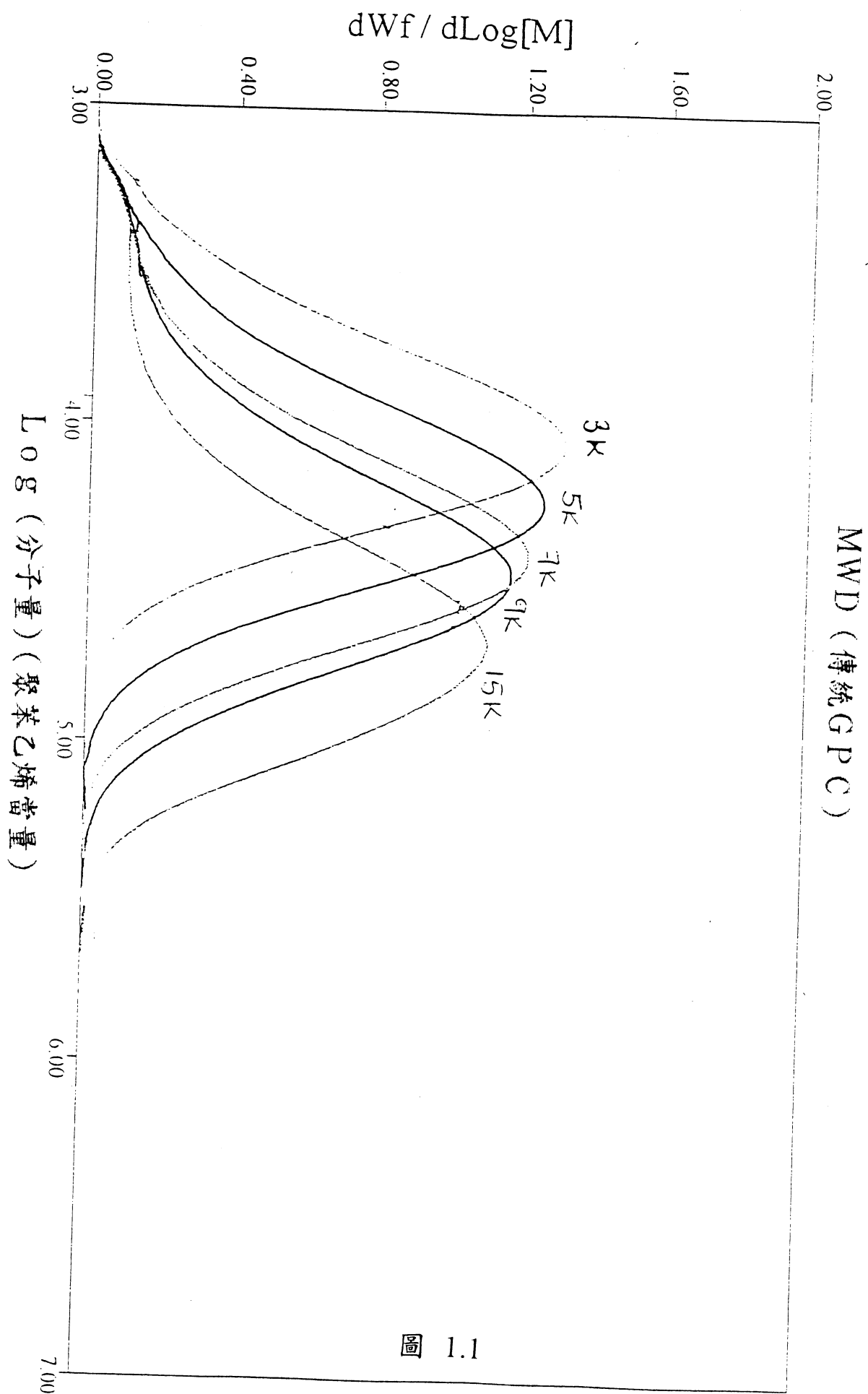
六、申請專利範圍

43. 根據申請專利範圍第 42 項之用途,其中運輸工業係指太空、航空或汽車陸運或航海交通工業。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



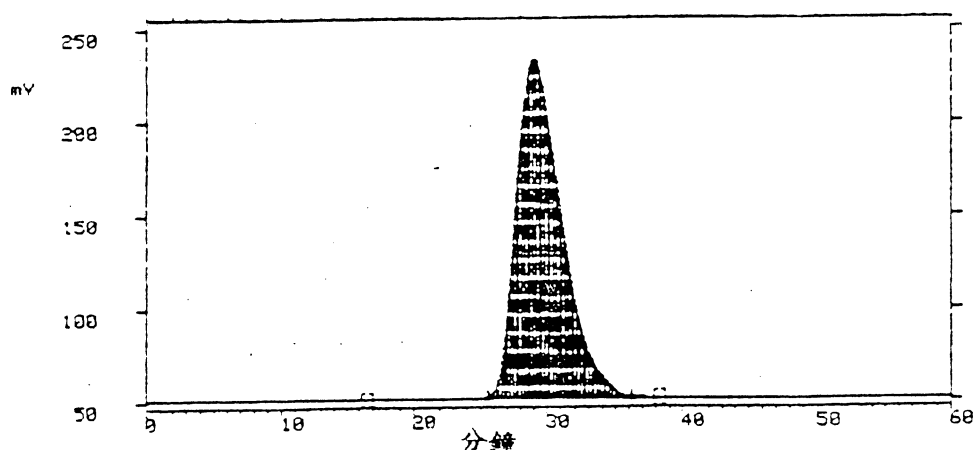
GPC 分析結果

數目平均	7684	本質黏度	0.2297
重量平均	17191	峰值分子量	16279
Z 平均	29361	分散度	2.237286
黏度平均	16005	Z avg / W avg	1.707946
Z+1 平均	42850	Z+1 avg / W avg	2.492593

GPC 分析條件

報告方法:	AVNMP95	分析方法:	AVNMP95
校正方法:	AVNMP95	歸一化:	無
基線: 起始	16.54 分鐘	結束	38.27 分鐘
基線區域的數據點數目			25
處理: 起始	25.52 分鐘	結束	36.21 分鐘
切片數目	50	拒絕面積	0.000
負切片	禁能		
以窄標準統一校正曲線進行分子量計算			
Mark-Houwink 方程式: 起始時間	k	阿爾發(α)	

0.00 0.0001330 0.770000



AVNMP7 手動注射 # 1 ch 1 之分佈圖

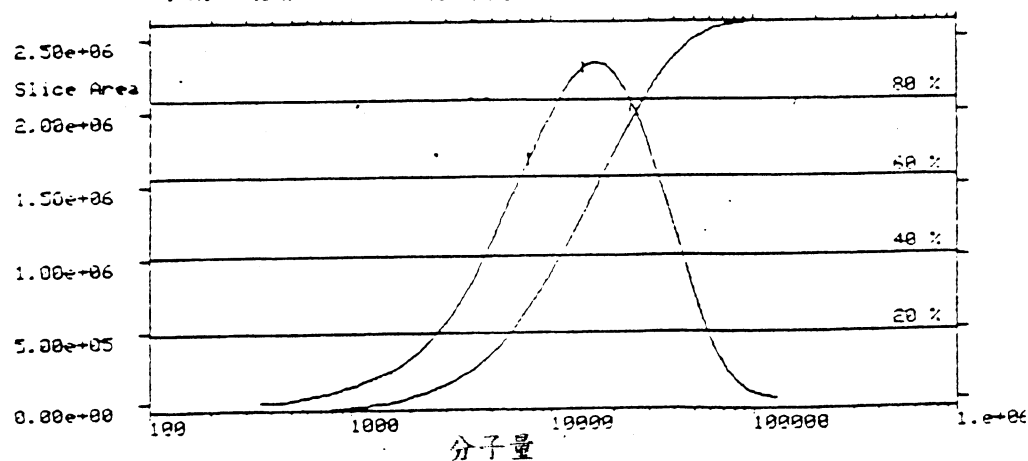


圖 1.2

GPC 分析結果

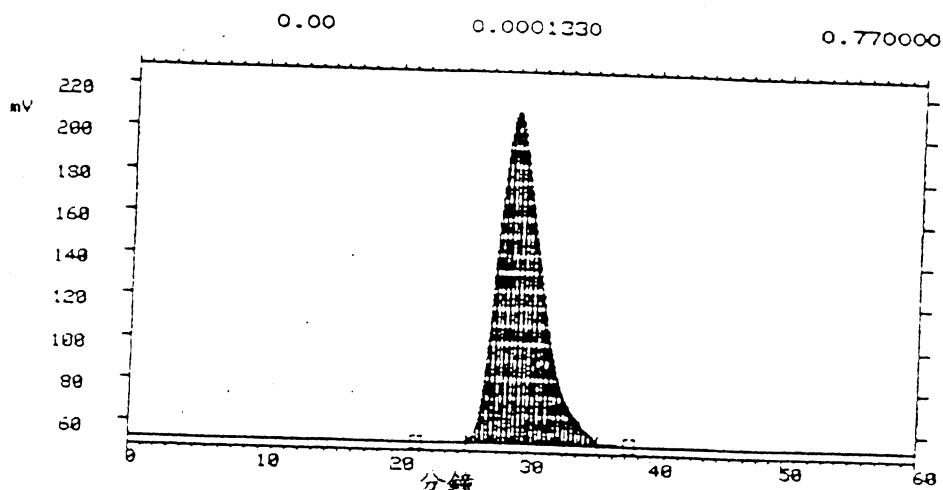
數目平均	7317	本質黏度	0.2273
重量平均	16953	峰值分子量	16485
Z 平均	28622	分散度	2.316918
黏度平均	15792	Z avg / W avg	1.688325
Z+1 平均	41221	Z+1 avg / W avg	2.431467

GPC 分析條件

報告方法:	AVNMP95	分析方法:	AVNMP95
校正方法:	AVNMP95	歸一化:	無
基線: 起始	21.72 分鐘	結束	38.27 分鐘
基線區域的數據點數目			25
處理: 起始	25.55 分鐘	結束	35.73 分鐘
切片數目	50	拒絕面積	0.000
負切片	禁能		

以窄標準統一校正曲線進行分子量計算

Mark-Houwink 方程式: 起始時間 k

阿爾發(α)

AVNMP15 手動注射 # 1 ch 1 之分佈圖

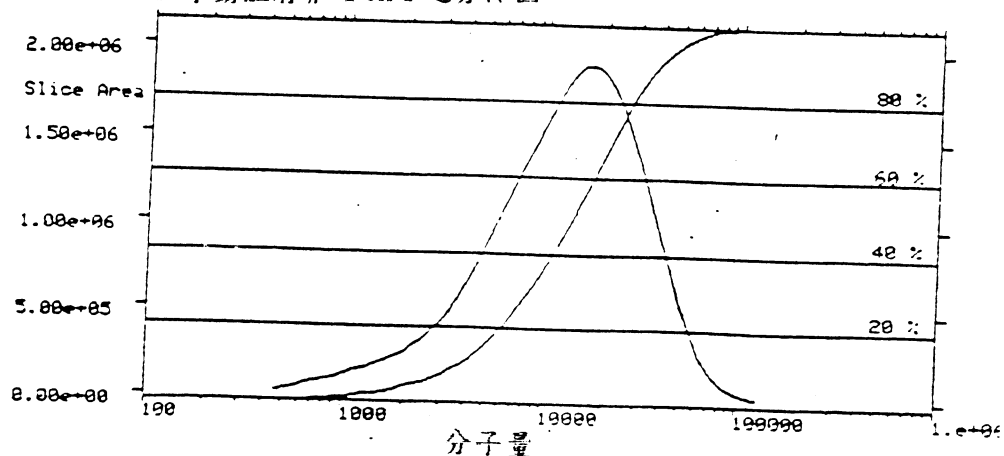


圖 1.3

APPENDIX 2

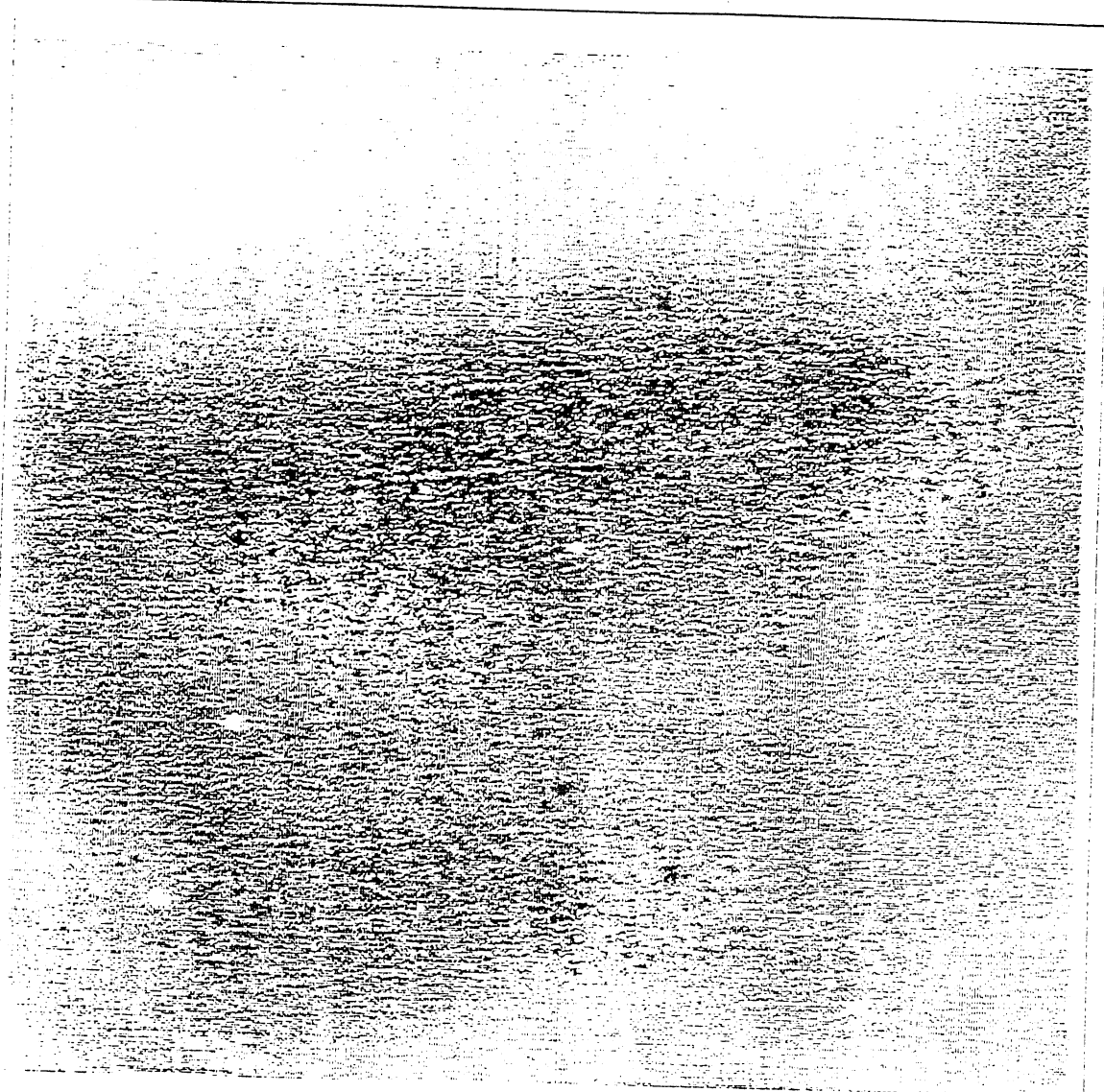


圖 2.1

APPENDIX 3

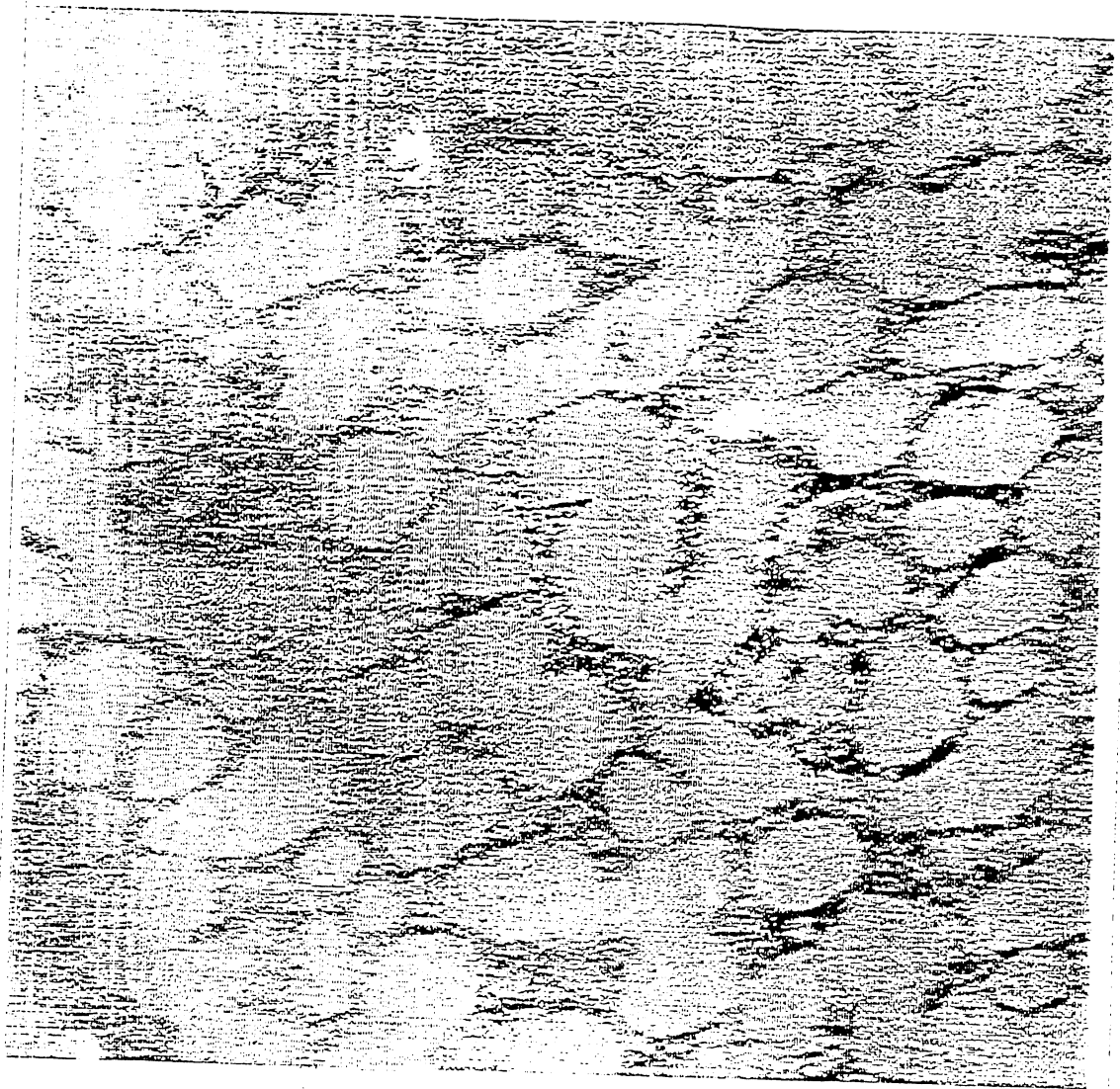


圖 2.2

APPENDIX 4

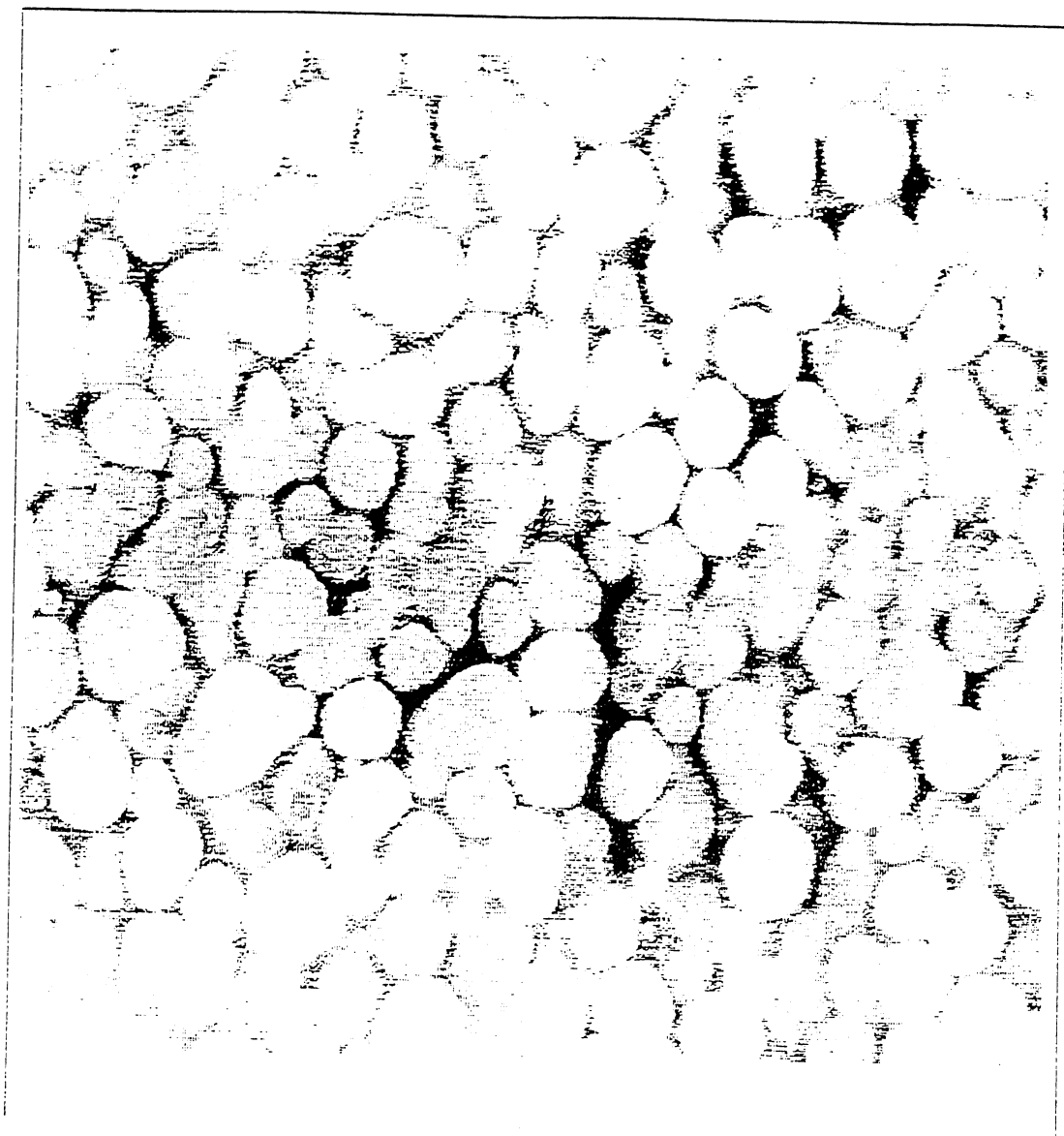


圖 2.3

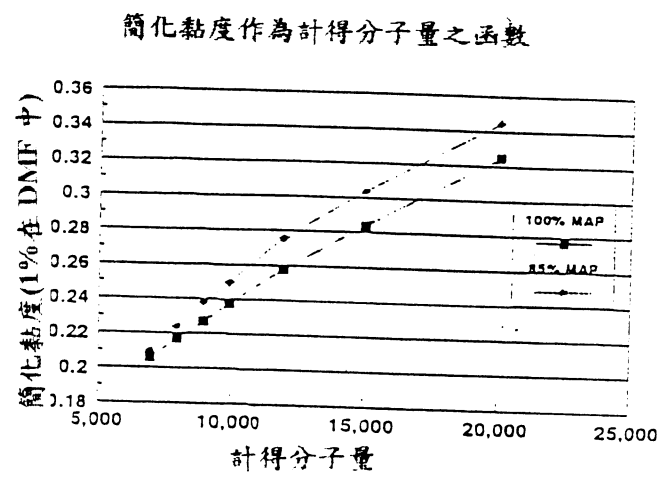


圖 3.1

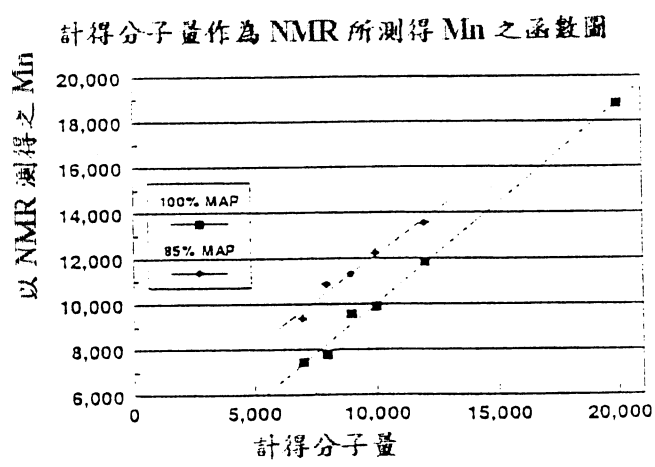


圖 3.2

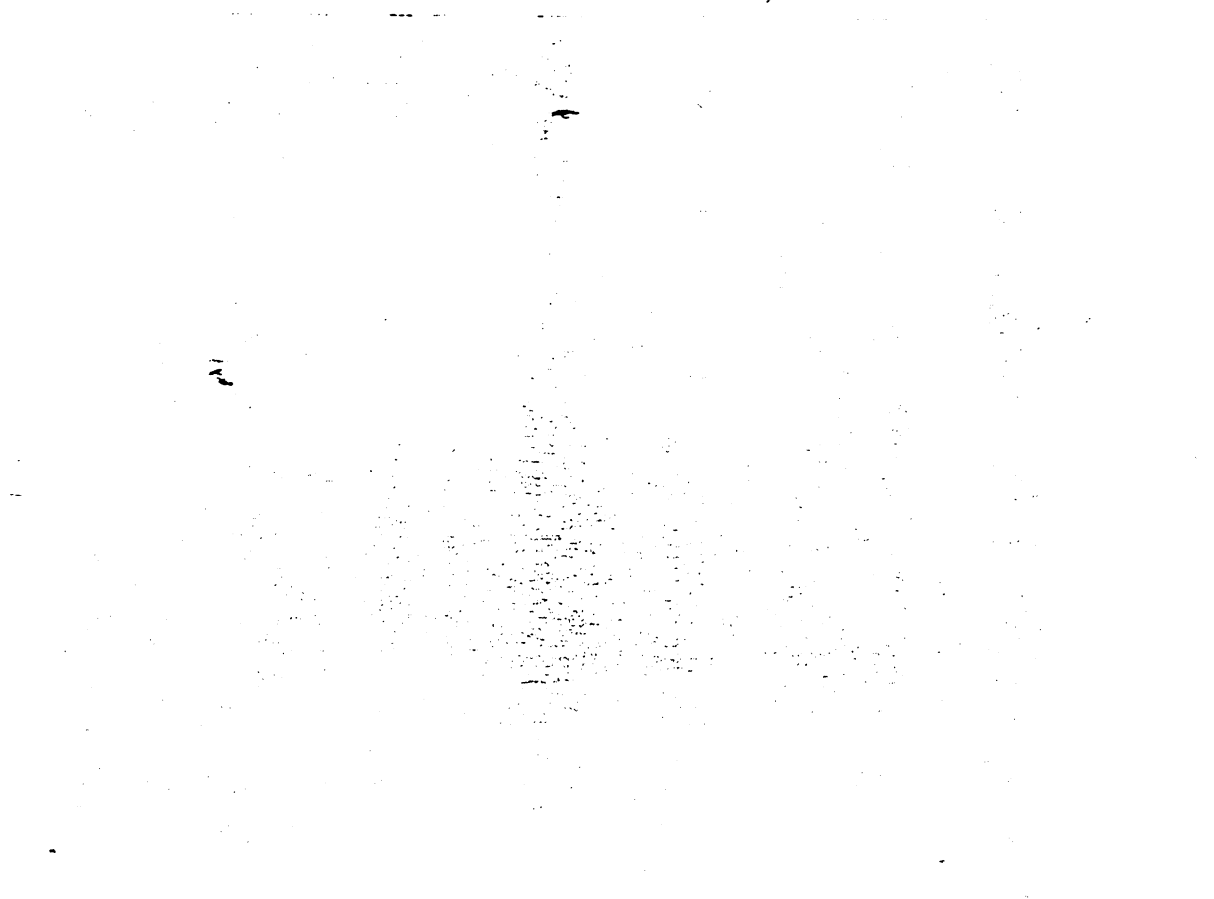


圖 3.3

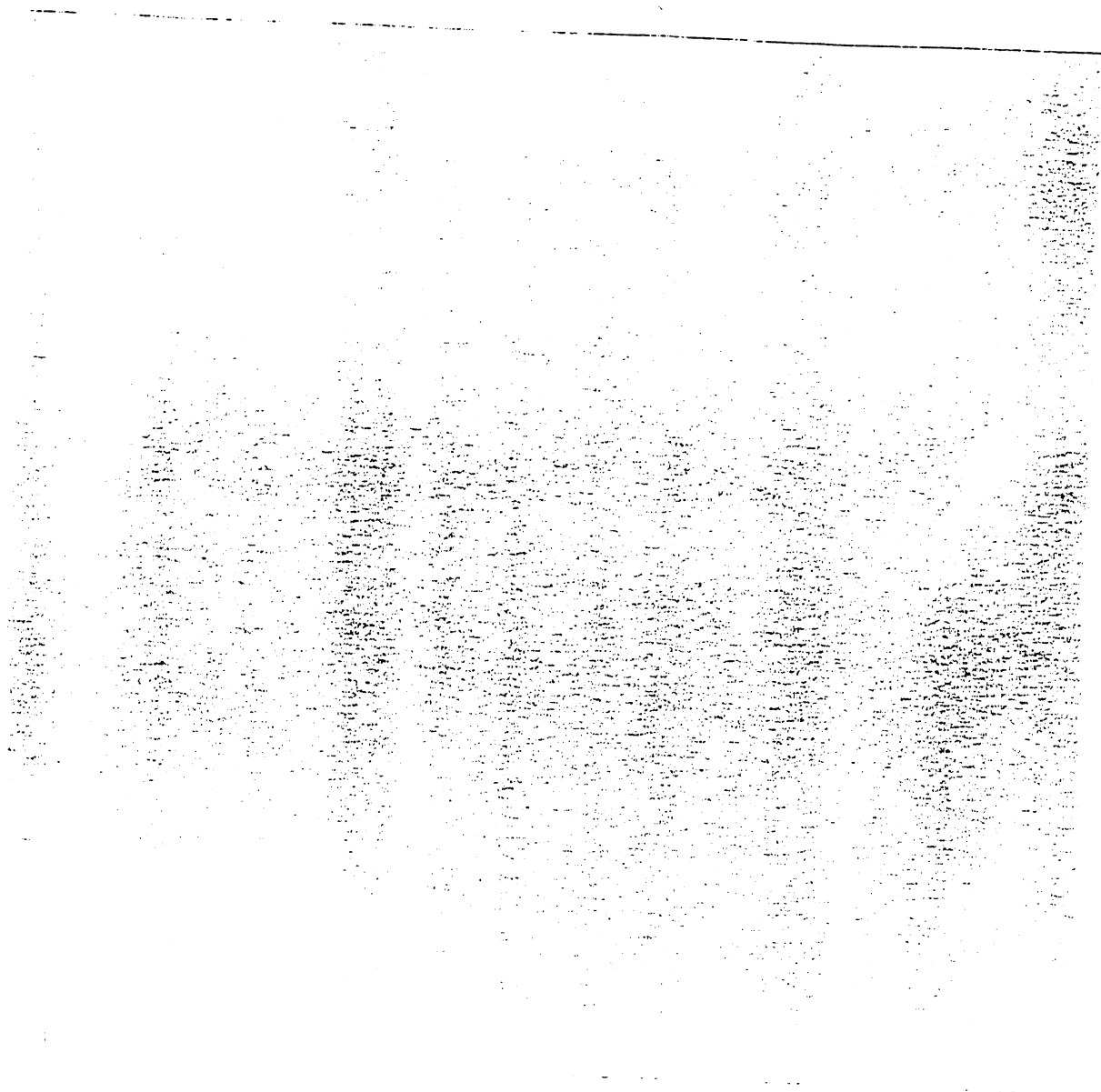


圖 3.4

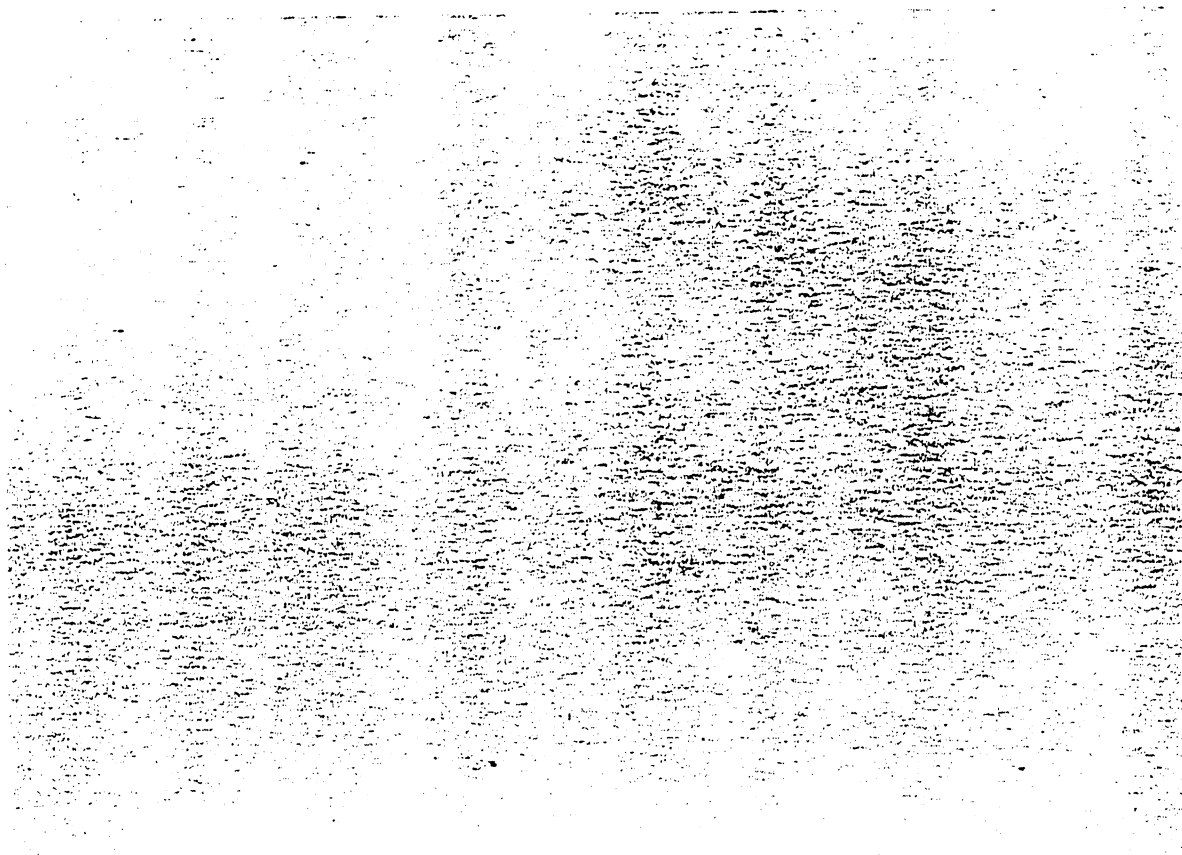


圖 3.5

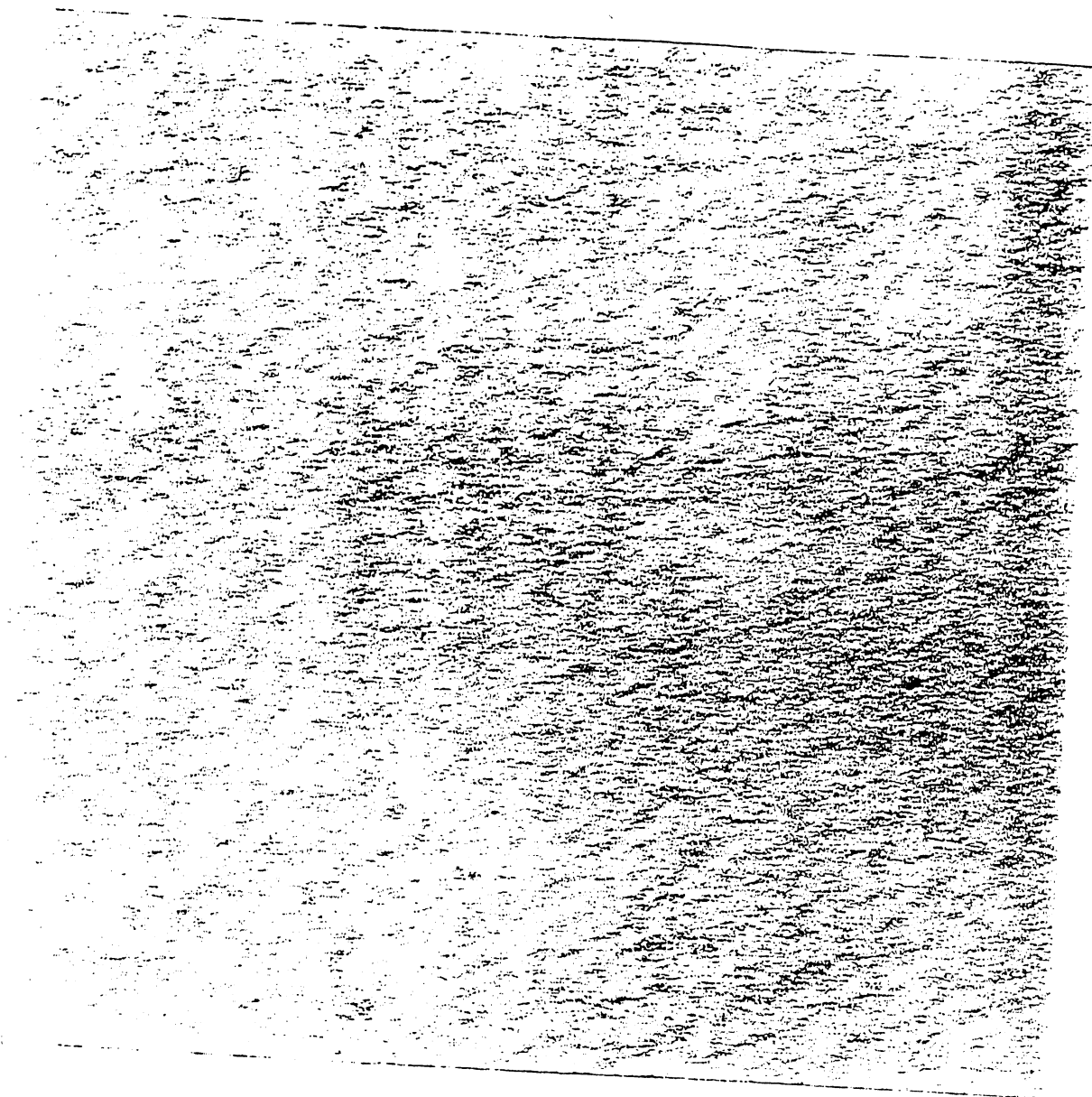


圖 3.6

正
本
88年12月15日
補充

申請日期	88.2.20
案 號	88102718
類 別	C08F 7/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製備聚合物的方法
	英 文	Process for Preparing Polymers
二、發明 創作人	姓 名	1.派崔克 特倫斯 馬克 蓋瑞爾 2.傑佛瑞 湯馬斯 卡特
	國 籍	1.2.英國
	住、居所	1.2.英國 TS90 8JE 克雷弗蘭德,米得斯布格,威爾頓, 郵政信箱 90 號,ICI 研究技術中心號
三、申請人	姓 名 (名稱)	塞特克科技公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國,德拉威州 19801,威明頓市,德拉威大道 300 號
	代 表 人 名 姓	克利斯丁 H.諾伊曼

五、發明說明(8)

佳為對位,且其中該等亞苯基透過一化學單鍵或一**砜**以外的兩價基團線性聯結,或融合在一起。”分數”所指為一特定聚合物鏈的平均值,包含具有各種不同 n 或 a 之單元。

另外,亦如所討論者,在該至少一聚芳基**砜**中,該等重覆單元之相對比例使得在每一存在之聚合物鏈中平均互相緊鄰至少兩個 $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n$ -單元,較佳分別在 1:99 至 99:1 之範圍內,特別是 10:90 至 90:10。典型上該比率在 25-50 $(\text{Ph})_a$ 之範圍內,其餘為 $(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n$ 。在較佳之聚芳基**砜**中,該等單元為:

I $\text{XPhSO}_2\text{PhXPhSO}_2\text{Ph}$ (“PES”)及

II $\text{X}(\text{Ph})_a\text{XPhSO}_2\text{Ph}$ (“PEES”)

其中 X 為 O 或 S ,各單元可不同;比率為 1 至 11(分別),較佳在 10:90 與 80:20 之間,尤其在 10:90 與 55:45 之間。

該聚芳基**砜**之重覆單元之較佳相對比例可以重量百分比之 SO_2 含量表示,定義為 $100 \text{ 倍}(\text{SO}_2 \text{ 重量})/(\text{平均重覆單元重量})$ 。較佳 SO_2 含量為至少 22,較佳 23 至 25%。當 $a=1$ 時,此對應於至少 20:80 之 PES/PEES 比率,較佳在 35:65 至 65:35 之範圍內。

以上比例僅針對提及之單元而言。除了此等單元外,該聚芳基**砜**可包含至多達 50,尤其至多達 25%莫耳比之其它重覆單元:然後將較佳之 SO_2 含量範圍(若有使用)用至整個聚合物中。此等單元舉例而言可為下式者

五、發明說明 ()

氰酸酯樹脂可選自通式為 $\text{NCOAr}(\text{Y}_x\text{Ar}_m)_q\text{OCN}$ 之一或多種化合物與寡聚物及/或聚氰酸酯以及其組合,其中 Ar 為單獨或融合之芳香族化合物或具取代基之芳香族化合物,以及其組合,而聯結於其間之核係位於鄰、間及/或對位位置,且 $x=0$ 至 2 , m 與 $q=0$ 至 5 ,彼此個別獨立。 Y 為一聯結單元,其係選自包括氧、羰基、硫、氧化硫、化學鍵、以鄰、間及/或對位位置聯結之芳香族化合物及/或 CR_1R_2 ,其中 R_1 與 R_2 為氫、如氟化烷等鹵化烷及/或具取代基之芳香族化合物及/或碳氫化合物單元,對每一個 R_1 及/或 R_2 而言,此處之碳氫化合物單元為單鍵或多鍵聯結,並包括至多 20 個碳原子,以及 $\text{P}(\text{R}_3\text{R}_4\text{R}'_4\text{R}_5)$,其中 R_3 為烷基、芳基、烷氧基或羥基, R_4' 可等於 R_4 且為一單鍵聯結之氧或化學鍵,而 R_5 為一雙聯結之氧或化學鍵,或 $\text{Si}(\text{R}_3\text{R}_4\text{R}'_4\text{R}_6)$,其中 R_3 與 R_4 , R'_4 如上述 $\text{P}(\text{R}_3\text{R}_4\text{R}'_4\text{R}_5)$ 中所定義者,而 R_5 之定義類似於以上的 R_3 。該熱固性膠可視情況而定,而基本上包括衍生自酚-醛樹脂(Novolaks)之酚/甲醛之氰酸酯樹脂,或其二環戊二烯衍生物,其中之一實例為 Dow 化學公司所售之 XU71787。

酚系樹脂可選自任何醛縮合物樹脂,其係衍生自醛類,如甲醛、乙醛、苯甲醛或糠醛,以及酚類,如酚、甲酚、二元酚、氯酚與 C_{1-9} 烷基酚,如酚、3-與 4-甲酚(1-甲基, 3-與 4-羥基苯)、兒茶酚(2-羥基酚)、間苯二酚(1,3-二羥基苯)以及氫醌(1,4-二羥基苯)。較佳之酚系樹脂包括甲酚與酚-醛酚類。

該熱固性聚合物適合為利用一硬化劑與視情況存在之

五、發明說明 (3)

在本發明之又一方面,提供一種熱塑性膠或經熱塑性膠改質之熱固性樹脂之成形產物,其包括如前所定義之組成物、預浸漬製品或複合物,由如前所定義之方法製得。此產物較佳選自航空、陸運或航海交通工具、建築或商業應用中所用之零件。

在本發明之又一方面,提供一種如前所定義之聚合組成物、樹脂組成物、複合物或預浸漬製品,其用途作為航空、陸運或航海交通工具、建築或商業產品或其零件。

現在參考以下實例,以不受限制之方式對本發明加以說明。

實例 1 - 40:60 PES:PEES 共聚物之合成,其末端為氯,經計算具有 7,000 之分子量

將雙酚-S (18.42 克)、二氯二苯基砒(DCDPS)(55.71 克)以及氫醌(12.16 克)加入三頸圓底瓶中。將環丁砒(194 莫耳)加至反應物中。然後使反應瓶中以氮氣沖刷。於 RT 下攪拌反應物,同時加入碳酸鉀(26.18 克)。5 分鐘後利用一設定於 180°C 下之油浴供應熱至反應器中。當溫度上升時,發生氫醌與雙酚-S 轉化為雙酚鹽之反應,產生水與二氧化碳。該反應於 180°C 下維持 30 分鐘,將水自反應器中排出。溫度再度上升至 205°C,並再維持 60 分鐘。在此期間內同樣產生大量的水。溫度再上升至 225°C,維持 4 小時的時間完成反應。

五、發明說明 (76)

表 1.2

計得之分子量	Mw	Mn	Mw/Mn (聚分散度)
15000.00	53400.00	21000.00	2.54
9000.00	32200.00	15400.00	2.09
7000.00	27400.00	14300.00	1.92
5000.00	18700.00	10700.00	1.75
3000.00	12500.00	7800.00	1.60

Mw 對 $dWf/d\log[M]$ 之對數圖可見於圖 1.1 中。此顯示分子量控制可藉實例 1 之方法達成。其中 Wf 為累積重量分數，M 為分子量。

觀察表 1.2 之數據後，在考量聚合物之聚分散度 (polydispersity) 時可看見一清楚的趨勢。當計得之分子量變小時，則 Mw/Mn 趨近於 1.0。此表示該聚合物鏈之平均長度在聚合物分子量變小時變得更為均勻一致。

實例 1.3 – 一系列 PES:PEES 共聚物之合成

利用實例 1 之方法合成不同 PES:PEES 比例之聚合物。結果示於表 1.3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (32)

19,000)聚合物本身的部分相反轉/共連續結構。

圖 2.3 表示出具有 M_w 15,000 ($M_n > 20,000$)之聚合物外形,並包括一完全相反轉結構。

實例 3 - 以胺為末端之 40:60 PES:PEES 共聚物之合成,其計得分子量為 10,000。

將雙酚-S (21.05 克)、二氯二苯基砒(62.69 克)、氫醌(13.98 克)以及間-胺基酚(1.75 克)加入 500 cm^3 之三頸圓底瓶中。此處所報導之結果以根據在 500 cm^3 與 2000 cm^3 之反應容器中所進行之反應為之。

在加入碳酸鉀(31.03 克)前,於氮氣壓下加入環丁砒(230 cm^3),並攪拌反應物。如以上實例 1 中所述般進行反應與分離。

實例 3.1 - 以 500 cm^3 規模製造之 40:60 PES:PEES 共聚物之分子量系列

如實例 3 中所述之 PES:PEES 共聚物之合成係以以下系列之聚合物進行。MAP(間-胺基酚)之加入量係根據以 2 莫耳胺源於聚合物末端覆蓋為基準,而以 100%MAP 化學計量係數為準並無任何過量。用於所有聚合中之碳酸鉀係以 3.0%過量為準。

五、發明說明(41)

在兩組聚合物上的末端基團,其本質與量均相同。

[圖式簡單說明]

圖 1.1 顯示由實例 1 方法所得聚合物的 M_w 對 $dWf/d\log[M]$ 之對數圖。

圖 1.2 顯示樣品 4 之 GPC 軌跡。

圖 1.3 顯示樣品 5 之 GPC 軌跡。

圖 2.1 顯示具有 M_w 5000 (M_n 10,000) 之聚合物的外形。

圖 2.2 顯示具有 M_w 12000 (M_n 19,000) 之聚合物的外形。

圖 2.3 顯示具有 M_w 15,000 ($M_n > 20,000$) 之聚合物的外形。

圖 3.1 係 100% 和 85% MAP 化學計量聚合物的簡化黏度對計得分子量之作圖。

圖 3.2 係 100% 和 85% MAP 化學計量聚合物以 NMR 測得之 M_n 與計得分子量的作圖。

圖 3.3 顯示具有 M_w 7000 (M_n 7,462) 之聚合物的外形。

圖 3.4 和圖 3.5 顯示分子量分別由 M_w 9000 升至 12,000 (M_n 9,573 至 11,852) 之聚合物的外形。

圖 3.6 顯示分子量到達 12,000 以上之聚合物的外形。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種製備包含至少一聚芳基醚或其混合物之聚合組成物的方法,該方法包括:

(i)在 $100^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ 範圍或超過下沸騰之第一流體中,得到包含一或多種二鹵化物、一或多種雙酚及一經取代的單酚末端覆蓋組分和一鹼金屬鹽的聚合先驅物之反應混合物,該第一流體係選自氧化硫,甲醯胺,吡咯烷酮及環酮之一或多者;

(ii)使該反應混合物受到 100°C 至最高達 250°C 範圍之第一溫度,於至少三個每次最高達 5 小時的時間之至少三個遞增的次範圍下進行,以產生該聚合先驅物之鹼金屬鹽與其聚合反應產物;以及

(iii)使該反應產物混合物受到至少一於 $90^{\circ}\text{C} - 125^{\circ}\text{C}$ 範圍之第二溫度,並與一在 $50^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$ 範圍沸騰的第二流體接觸,該第二流體係選自醇類,除礦物質的水,除礦物質的含水溶劑及其混合物,其中該第一流體係實質上可溶於第二流體中,且將該反應產物以一實質上不溶於第二流體之聚合組成物形式在一分離溫度下分離出;

其中該方法係在實質上無有效量之共沸混合物存在下進行。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法,其中氧化硫為亞砒或砒。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法,其中至少三個次範圍包括分別為 $150^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ 、 $180^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ 及 $200^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ 的連續範圍,第一及第二時間每個均維持 10 至 60

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線