



(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 201211126 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100113548

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 19 日

(51)Int. Cl. : *C08K5/3492 (2006.01)*

C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/22 德國

102010028062.3

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國

(72)發明人：史考赫夫 史蒂芬 SCHAUHOFF, STEPHANIE (DE)；查吉斯 馬丁 TRAGESER,
MARTIN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

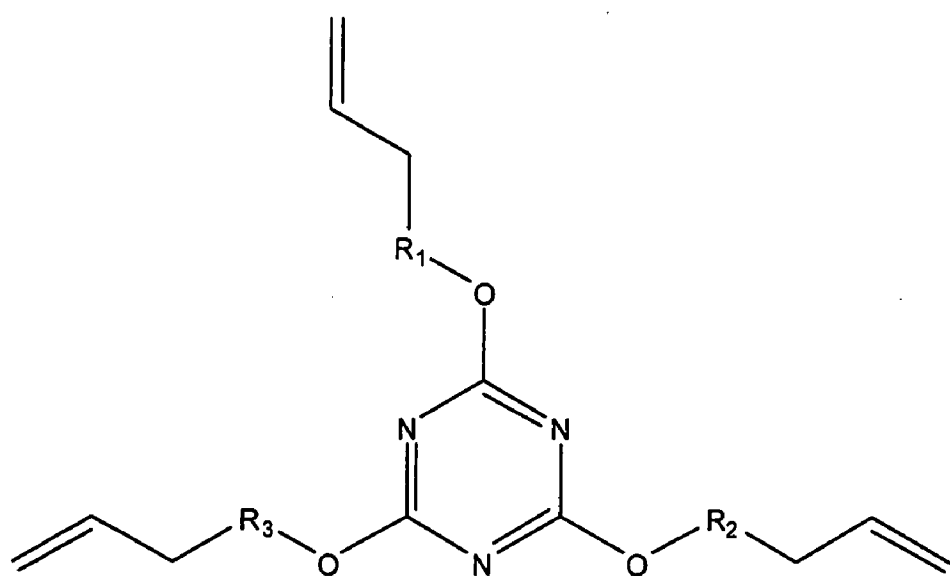
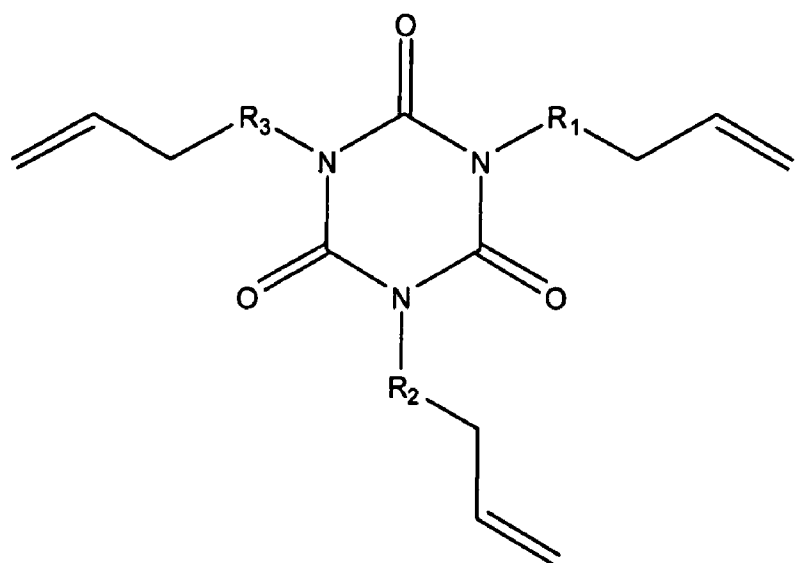
製造交聯的有機聚合物之方法

PROCESS FOR PRODUCING CROSSLINKED ORGANIC POLYMERS

(57)摘要

本發明關於一種藉由聚合物與選自經取代之三聚氰酸酯及三聚異氰酸酯之群組的交聯劑反應以製造交聯的有機聚合物之方法，及亦關於來自該群組之新穎化合物。

式 I、II





(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 201211126 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100113548

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 19 日

(51)Int. Cl. : **C08K5/3492 (2006.01)**

C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/22 德國

102010028062.3

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國

(72)發明人：史考赫夫 史蒂芬 SCHAUHOFF, STEPHANIE (DE)；查吉斯 馬丁 TRAGESER,
MARTIN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

製造交聯的有機聚合物之方法

PROCESS FOR PRODUCING CROSSLINKED ORGANIC POLYMERS

(57)摘要

本發明關於一種藉由聚合物與選自經取代之三聚氰酸酯及三聚異氰酸酯之群組的交聯劑反應以製造交聯的有機聚合物之方法，及亦關於來自該群組之新穎化合物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種藉由聚合物與選自經取代之三聚氰酸酯及三聚異氰酸酯之群組的交聯劑反應以製造交聯的有機聚合物之方法，及亦關於來自該群組之新穎化合物。

【先前技術】

塑膠材料面臨與連續的使用溫度及高的短期熱應力有關之更嚴苛的熱需求。在汽車業中連續的使用溫度上升的原因之實例為發展更有力的引擎及亦為持續的隔音改進，其造成在引擎室中產生更高的溫度。汽車製造商現今要求高達 250℃ 之連續的使用溫度。標準的橡膠材料因此逐漸被具有更高的耐熱性之材料或高熔點熱塑性塑膠代替。

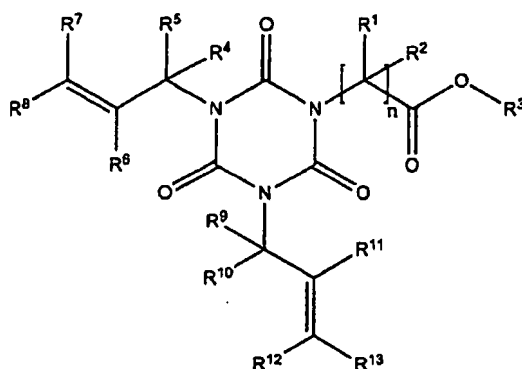
在電子業中的應用（例如，“連接件”、“接觸座”或電路板）需要必須禁得起短期的非常高溫而沒有任何形狀改變的材料，該高溫有時高於該材料的熔點，例如在金屬接點的焊接期間或電壓過高時可能上升的溫度。

可藉由使用以自由基交聯而進一步增加熱穩定性的熱塑性塑膠符合需求。原則上可藉由助劑（例如，三聚氰酸三烯丙酯（TAC）或三聚異氰酸三烯丙酯（TAICROS®））而顯著地改進交聯。

然而，滿足該等嚴格需求的塑膠材料（Engineering Polymers and High Performance Polymers），例如 PA12、PA11、PA6、PA66 或 PA64 型之聚醯胺，或聚酯，之塑

膠材料的熔點及加工溫度太高（ $> 180^{\circ}\text{C}$ ），使其不可能使用，例如 TAC，因為 TAC 在該等溫度下經進行熱聚合反應。TAICROS 具有更高的熱穩定性且因此可在取決於加工時間之至多 250°C 的溫度下使用。然而，其在該加工溫度下具有相對高的蒸氣壓之缺點，而此導致交聯劑的損失及尤其導致排放問題。因此，非常難以確保交聯劑在混合之材料內的濃度均勻。

Nippon Kasei 於 2009 年發表一項專利，其提供用於彈性體及熱塑性塑膠之具有以下結構的經改質之新穎交聯劑：



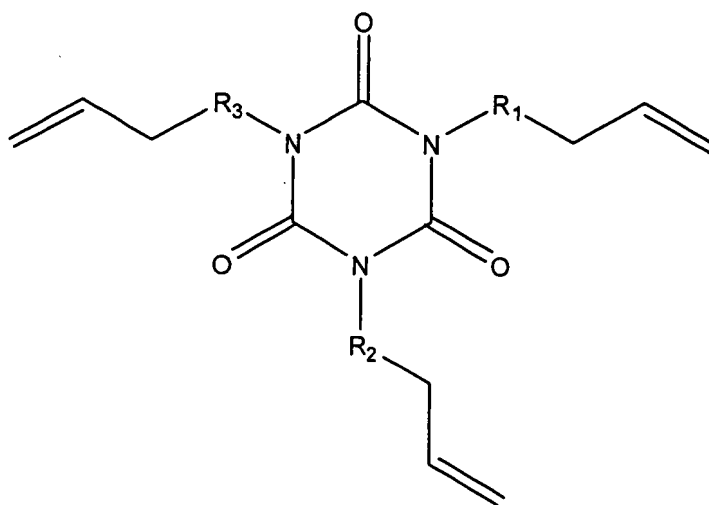
其中該等交聯劑具有為固體及因此更容易在滾筒上或擠壓機中混合，且具有特別與氟橡膠更好的相容性之優點，而因此減輕模具污染的問題。然而，該化合物具有僅與自由基交聯法有關的雙官能性及因此具有較低的交聯效率之缺點。具有酯基團的該化合物亦具有使另一相對低化學穩定性的官能基引入材料中之缺點，該官能基可能水解及釋放低分子量化合物，此不利於交聯的聚合物之化學穩定性。無法由該文獻得知化合物的熱穩定性或蒸氣壓。

因此，對具有比 TAICROS 明顯更低的蒸氣壓，但具

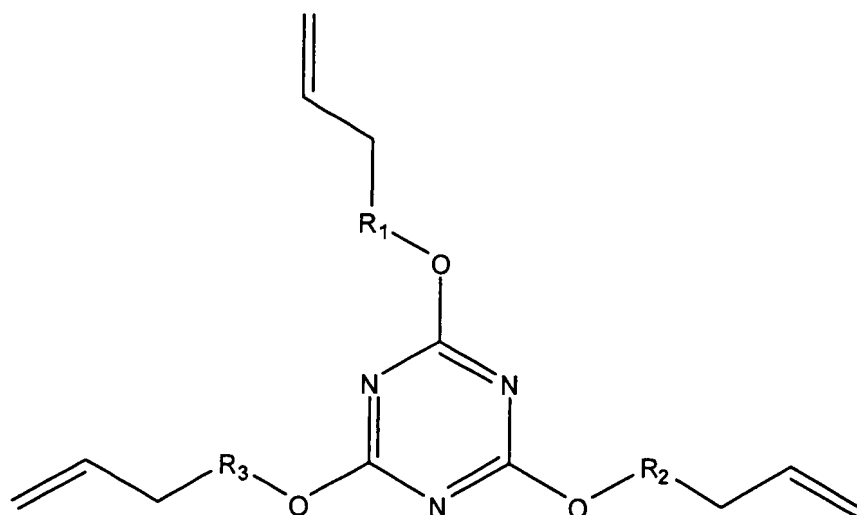
有可相比之交聯效率及聚合性質的熱穩定性交聯劑有需要。
目前沒有任何此等交聯劑可於市場上取得。

【發明內容】

本發明提供一種藉由聚合物與交聯劑的反應以製造交聯的有機聚合物之方法，其特徵在於交聯劑具有式 I：



或式 II：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 為相同或不同的二價碳基團（亦被稱為間隔基），其係選自：

支鏈或非支鏈 C_1 至 C_{20} 伸烷基，特別為 C_1 至 C_6 ，其中該間隔基隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，

支鏈或非支鏈 C_2 至 C_{20} 伸烯基，特別為 C_2 至 C_8 ，其中該間隔基隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，

C_{5-12} 單環或雙環之伸環烷基、伸環烯基或伸環烷二烯基 (cycloalkyldienylene)，其隨意地被 1 至 3 個各自具有 1 至 3 個碳原子之烷基或烯基取代，

C_{6-14} 二價環脂族及/或芳香族單環或雙環之烴基團，其隨意地被 1 至 4 個具有 1 至 2 個碳原子之烷基或烯基取代，其中該環脂族及/或芳香族單環或雙環之烴基團隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子。

特別佳的是其中 R^1 、 R^2 或 R^3 為相同且為選自非支鏈 C_1 - C_4 -伸烷基或 C_2 - C_8 -伸烯基、伸苯基、伸環己基之烴基團的化合物。

特別選擇的化合物為三聚氰酸三甲基烯丙酯、三聚異氰酸三甲基烯丙酯、三聚氰酸三己烯酯、三聚異氰酸三己烯酯及三聚氰酸三烯丙基苯酯和對應之三聚異氰酸酯 (135:123157 CA, Synthesis and characterization of triallylphenoxytriazine and the properties of its copolymer with bismaleimide, Fang, Qiang; Jiang, Luxia, Journal of Applied Polymer Science (2001), 81(5), 1248-1257)。

所使用的化合物之莫耳質量較佳為 ≥ 290 公克/莫耳，特別為至多 600 公克/莫耳，而以熱重力分析方式（條件

：從室溫至 350℃，在空氣中的加熱速度為 10 K/分鐘）測定的重量損失在高達 250℃ 下較佳為少於 20%，及個別地，在 200℃ 下的蒸氣壓較佳為 < 20 毫巴。

根據本發明的方法特別適合於熱塑性聚合物，例如聚乙烯聚合物、聚烯烴、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚縮醛、聚苯砒、氟聚合物或彼等之彼此可相容的混合物。

較佳的是具有熔點 > 180℃ 的高熔點聚合物，實例為聚苯乙烯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚縮醛、聚苯砒、氟聚合物或彼等之彼此可相容的混合物。

特別佳的是聚醯胺及聚酯或彼等的混合物。

接著根據先前技藝在加工溫度下製造由熔融聚合物與充作為交聯劑的化合物製得的混合物，該加工溫度等於聚合物或寡聚物的熔點或更高。

根據本發明，所使用的根據式 I 或 II 之化合物量係以可交聯單體、寡聚物及／或聚合物為基準計從 0.01 至 10 重量%，特別從 0.5 至 7 重量%，特別佳從 1 至 5 重量%。

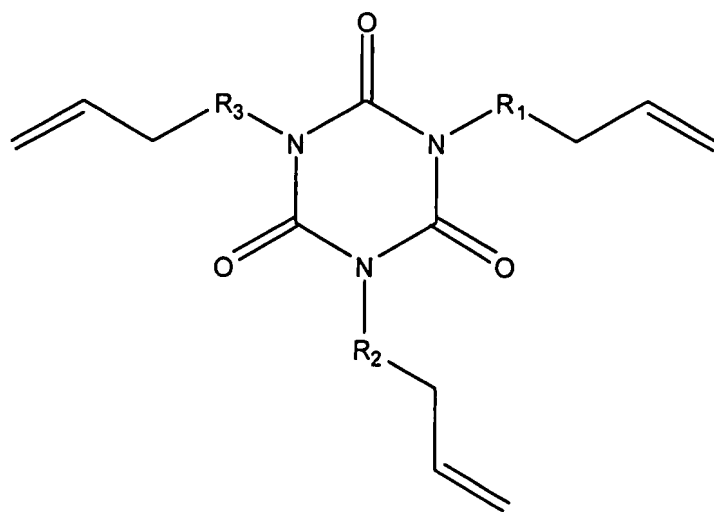
交聯劑的量通常取決於特定的聚合物及該聚合物的意欲應用領域而定。不排除與其他的交聯組份之組合，但不是必要的。

交聯方法可以過氧化途徑或以電子束交聯方式發生。

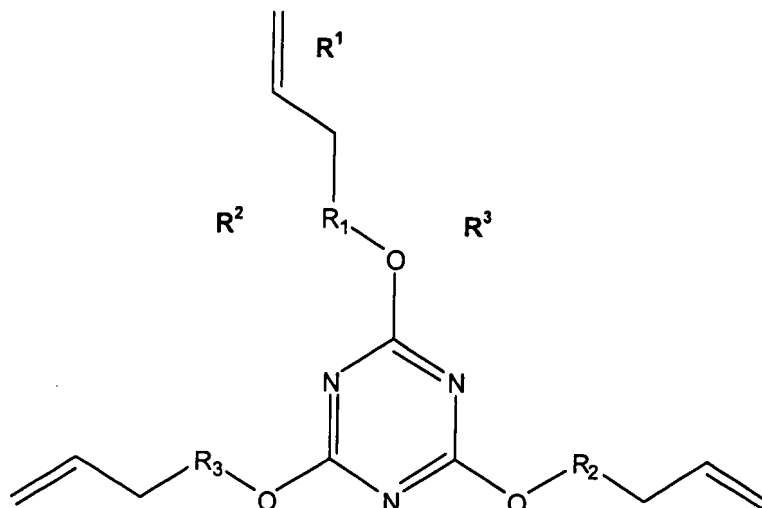
在根據本發明特別佳地使用的高熔點聚合物之情況中，可使用的唯一方法為電子束交聯，其發生在室溫下，反而過氧化物的加工溫度為至多 150°C，且在以過氧化方式交聯的系統之情況中，交聯溫度為 160 至 190°C。因而在具有 100 至 150°C 之熔點的聚合物或寡聚物之情況中，較佳地使用過氧化交聯。

然而，根據本發明所使用的交聯劑亦適合於可以自由基途徑交聯的彈性體交聯，實例為天然橡膠、異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、腈橡膠、氫化的腈橡膠、氯丁二烯橡膠、氯磺醯基聚乙烯、聚丙烯酸酯橡膠、乙烯-丙烯酸酯橡膠、氟橡膠、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚矽氧橡膠或彼等的混合物，其中該等交聯劑特別在相對高的加工溫度之情況中提供優勢，且因為相對長的側鏈而與非極性彈性體（例如，氟橡膠）有更好的相容性。

本發明亦提供通式 I 化合物：



或 II 化合物：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 為相同或不同的二價碳基團（亦被稱為間隔基），其係選自：

支鏈或非支鏈 C_1 至 C_{20} 伸烷基，特別為 C_1 至 C_6 ，其中該間隔基隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，

支鏈或非支鏈 C_2 至 C_{20} 伸烯基，特別為 C_2 至 C_8 ，其中該間隔基隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，

C_{5-12} 單環或雙環之伸環烷基、伸環烯基或伸環烷二烯基，其隨意地被 1 至 3 個各自具有 1 至 3 個碳原子之烷基或烯基取代，

C_{6-14} 二價環脂族及／或芳香族單環或雙環之烴基團，其隨意地被 1 至 4 個具有 1 至 3 個碳原子之烷基或烯基取代，其中該環脂族及／或芳香族單環或雙環之烴基團隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，

排除下列化合物：三聚氰酸三烷基苯酯、三聚氰酸三（2-甲基-2-丙烯基）酯及異氰基三聚異氰酸三丁烯酯。

特別佳的是其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為相同且選自下列基團的化合物：

非支鏈 C_1 - C_4 -伸烷基、 C_2 - C_8 -伸烯基、伸苯基、伸環己基。

烴基團的命名對應於 Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Edition, 1972-1972 中之命名。

使用下列方法製造所使用的化合物：

TAC 類似物（相當於式 II）：

將醇或包含相當於取代基的 OH 基團之化合物與冷卻的特定水量用作為初進料，且接著將三聚氯化氰及氫氧化鈉溶液在 5 至 20℃（大部分在 7 至 15℃）之反應溫度下同時計量至混合物中歷時 1 至 2 小時期間。在添加之後整理，且經由添加水及分層而分離出有機基質。

接著有機基質係藉由蒸餾而釋出殘餘水及溶劑（所使用的醇及分別包含 OH 基團的化合物），於是得到標的產物。

可將藉由蒸餾而再生的醇或包含 OH 基團的化合物再引入方法中。合成法所使用的三聚氯化氰：醇/包含 OH 基團的化合物：氫氧化鈉溶液之莫耳比為：1.0：3.3：3.1 至 1.0：6.0：3.5，但是特別為 1.0：5.1：3.36。

化合物的鑑定係以 HPLC-MS 方式確認。

TAICROS 類似物（相當於式 I）：

合成法係使用三聚氰酸鈉（三聚異氰酸之三鈉鹽）及對應之氯化烯烴與分別經氯化物取代的化合物，特別地在作為溶劑的二甲基甲醯胺中，在此將所有組份較佳地一起用作為初進料且接著在 120 至 145℃ 下反應 5 至 8 小時。在冷卻之後，將混合物過濾，移除鹽，且所得有機相係藉由在真空中蒸餾而釋出二甲基甲醯胺，於是得到標的產物。

合成法使用 1：3 之莫耳比的反應物三聚氰酸鈉及氯化物。

化合物的鑑定係以 HPLC-MS 方式確認。

本發明同樣地提供可交聯組成物，其包含選自下列群組之聚合物：

聚乙烯聚合物、聚烯烴、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚縮醛、聚苯砜、氟聚合物或彼等的混合物，特別為聚醯胺及聚酯或彼等的混合物，

或選自下列群組之彈性體：

天然橡膠、異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、腈橡膠、氫化的腈橡膠、氯丁二烯橡膠、氯磺醯基聚乙烯、聚丙烯酸酯橡膠、乙烯-丙烯酸酯橡膠、氟橡膠、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚矽氧橡膠或彼等的混合物，

及根據式 I 或 II 之化合物。

【實施方式】

交聯劑的性能試驗：

在實例中使用下列化合物：

TAC：	三聚氰酸三烯丙酯
TAIC (TAICROS®)	三聚異氰酸三烯丙酯
TMAC：	三聚氰酸三甲基烯丙酯
TMAIC：	三聚異氰酸三甲基烯丙酯
THC：	三聚氰酸三己烯酯
THIC：	三聚異氰酸三己烯酯
TAPC：	三聚氰酸三烯丙基苯酯

1. 交聯劑的性質：

1.1 加熱時之重量損失：

如下表中所示，新穎化合物具有比 TAIC 明顯更低的蒸氣壓。此係以加熱至相對高溫時明顯著更低的重量損失看出。

	TAC	TAIC	TMAIC	TMAC	THC	THIC	TAPC
MM [公克/莫耳]	249.27	249.27	291.35	291.35	375.51	375.51	477.55
TGA (條件：室溫至 350℃,在空氣中的 加熱速度： 10K/分鐘)							
在下列溫度下的 重量損失：							
200 °C	1.9	3.7	2.0	0.9	1.1	4.9	0.8
250 °C	14.6	26.1	15.1	5.4	2.6	6.4	0.9
300 °C	47.7*	99.8	61.8	36.3	12.9	10.9	3.0
350 °C	48.4*	99.9	69.3*	65.4	36.5	24.6	16.2

表1

* 材料聚合物!!

1.2 熱穩定性：

爲了研究熱穩定性，將少量（50-100 毫克）物質貯存在各種溫度下且利用 HPLC 分析監控單體含量與時間的變化關係。所有的化合物在此均以 100ppm MEHQ（甲基氫醌）穩定。

下表陳列以 % 計之殘餘單體含量：

160°C	TAC	TAICROS	TAICROS M	TMAC	THC	THIC	TAPC
時間 (小時)	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]
0	100	100	100	100.0	100.0	100.0	100.0
1	90	98	100	100.0	100.0	100.0	100.0
5	0	96.2	100	100.0	100.0	100.0	100.0

表 2

200°C	TAC	TAICROS	TAICROS M	TMAC	THC	THIC	TAPC
時間 (分鐘)	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100	100	100
2	94.5	100.0	94.3	96.7	96.2	93.5	90.9
5	53.8	85.4	84.7	79.7	91.8	92.6	79.3
10	41.1	23.6	74.5	52.1	81.2	90.7	71.6

表 3

225 °C	TAC	TAICROS	TAICROS M	TMAC	THC	THIC	TAPC
時間 (分鐘)	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100	100	100
2	0 *	60.8	89.2	73.1	88.2	88.5	80.3
5	0 *	24.0	73.8	47.6	75.4	76.9	66.3
10	0 *	21.6	65.8	36.2	56.5	65	49.1

表 4

250°C	TAC	TAICROS	TAICROS M	TMAC	THC	THIC	TAPC
時間 (分鐘)	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]	含量 [%]
	%	%					
0	n.d.	100.0	100.0	100	100	100	100
2	n.d.	43.6	72.7	46.9	77.1	78.5	78.0
5	n.d.	25.4	63.7	31.2	42	60.2	46.8
10	n.d.	24.3	58.5	28.8	29.9	38.1	27.2

表 5

*未測定的聚合物，殘餘單體含量

新穎化合物可禁得起短期明顯更高的加工溫度，且分別展現明顯更慢的熱誘發之均聚合作用。

2. 應用實例：

將 Nylon-6 (Ultramid B3K, BASF) 分別與 3 重量 % 之 TAICROS® (Evnoik) 、 THC 及 TAPC 在擠壓機中混合。

將 Nylon-6,6 (Ultramid A3K) 分別與 3 重量 % 之 THC 及 TAPC 以類似方式在擠壓機中混合。TAIC 所用的擠壓方法不可能與 PA66 所用的擠壓方法相同，因為產生

過量的蒸氣壓且開始聚合。

爲了利於交聯劑的進料，該等交聯劑在計量供至混合物中時係呈母料形式。在液體交聯劑之情況中，母料係藉由將液體直接吸收在多孔聚醯胺（Accurell MP 700）上而製得，而在固體交聯劑之情況中，母料係藉由將交聯劑溶液吸收在 Accurell 上及接著乾燥而製得。母料濃度爲 30%，亦即摻合 10% 之 PA 母料（PA MB）。將聚醯胺試樣與純 Accurell MP 700 擠壓以用作比較。

在 PA6 與 TAICROS 之情況中，在混合過程期間觀察到顯著的“起薄霧”（經由蒸發而從聚合物擠壓物損失 TAICROS），且在擠壓器出口同時產生不愉悅的氣味。未於兩種新穎交聯劑 TAC 及 TAPC 觀察到此氣味。

2.1 MFI：

在擠壓過程之後研究 MFI（熔融流動指數），俾以發現在混合過程期間是否發生“預聚合作用”。利用純 Accurell 的擠壓使 MFI 稍微減少，亦即熔融黏度稍微上升。

在比較時，由用於 PA6 之 TAICORS 及 THC 二者所造成的 MFI 減少不多，而因此可推斷初期交聯量最少。TAICROS M 對 MFI 沒有影響，而 TAPC 造成 MFI 顯著增加，亦即減少熔融黏度。此原因被認爲是該化合物充作爲潤滑劑。

所有測試的交聯劑在 PA66 中造成 MFI 略微增加。顯

然潤滑劑作用在較高的測定溫度：280℃，相較於 250℃，變得更明顯。可無疑地認為在混合過程期間未發生顯著過早的交聯。

PA 6	MFI (250°C/2.16 公斤)
	公克/10 分鐘
PA 6 起始材料	35.0
PA 6 + PA 6 多孔擠壓物	31.7
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	27.9
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	32.7
PA 6 + 3% THC (PA MB)	25.3
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	44.8

表 6

PA 66	MFI (280°C/2.16 公斤)
	公克/10 分鐘
PA 66 起始材料	52.8
PA 66 + PA 6 多孔擠壓物	46.3
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	55.8
PA 66 + 3% THC (PA MB)	56.5
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	89.2

表 7

2.2 交聯度：

接著將所有混合物的粒化試樣以 120 及 200 kGy 之電子束交聯。接著利用凝膠含量在粒化試樣上以如下的方式測定交聯度：

將約 1.0 公克小粒分別秤重至裝置中且與 100 毫升間-甲酚摻合，並將混合物攪拌加熱至沸點，且回流至少 3 小時。在此時間之後，未交聯的聚醯胺完全溶解。在交

聯的試樣之情況中，不可溶部分以過濾移除及以甲苯清洗。接著將殘餘物在真空烘箱中在 120℃ 乾燥至多 7 小時，且秤重。不可溶部分相當於交聯度。

PA 6	凝膠含量 (120 kGy)
	%
PA 6 起始材料	5.85
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	100
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	100
PA 6 + 3% THC (PA MB)	100
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	100

表 8

PA 66	凝膠含量 (120 kGy)
	%
PA 66 起始材料	0.67
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	100
PA 66 + 3% THC (PA MB)	100
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	100

表 9

所有的混合物完全交聯，甚至在 120 kGy 下，因此不必接著在 200 kGy 下測定交聯的試樣之凝膠含量。

2.3 纏結密度：

關於交聯過程的進一步訊息係由從彈性模量依照以下公式所計算的“纏結密度”而提供：

$$E/3 = n \times k \times T, \text{ 其中}$$

$$n = \text{纏結密度}$$

$k = \text{Boltzmann 常數} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ 焦耳/K}$

$T = \text{溫度 (K)}$

所得數值如下：參見表列。

與凝膠含量比較時，此方法得到關於沒有交聯劑的 PA 之較不明顯的差異，但仍然顯露出由於交聯劑而顯著增加的纏結密度。與 TAICROS 比較，新穎交聯劑的略低數值被認為可歸因於相對高的分子量，亦即相對於添加 3 % 之更少的莫耳數，其中 TAPC 比 THC 略微有效。

說明	擠壓的 PA 6	PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	PA 6 + 3% THC (PA MB)	PA 6 + 3% TAPC (PA MB)
照射	沒有 EB	無	無	無	無
纏結 密度	1.98	1.81	1.85	1.78	1.94
照射	120 kGy	120	120	120	120
纏結 密度	2.06	2.20	2.15	2.07	2.12
照射	200 kGy	200	200	200	200
纏結 密度	2.10	2.22	2.20	2.15	2.20

表 10

說明	擠壓的 PA 66	PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	PA 66 + 3% THC (PA MB)	PA 66 + 3% TAPC (PA MB)
照射	沒有 EB	無	無	無
纏結 密度	2.08	2.14	2.02	2.12
照射	120 kGy	120	120	120
纏結 密度	2.18	2.33	2.26	2.28
照射	200 kGy	200	200	200
纏結 密度	2.19	2.37	2.32	2.35

表 11

2.4 殘餘交聯劑含量：

殘餘交聯劑含量亦在交聯的小粒上藉由以甲醇的整體萃取而測定。經發現所有的交聯劑進行 > 99% 的反應，即使在 120 kGy 下。

PA 6	在以 120 kGy 照射之後 的殘餘交聯劑含量	在以 200 kGy 照射之後 的殘餘交聯劑含量
	%	%
PA 6 起始材料	0.00	0.00
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	0.00	0.00
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	0.05	0.00
PA 6 + 3% THC (PA MB)	0.67	0.43
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	0.02	0.00

表 12

PA 66	在以 120 kGy 照射之後的殘餘交聯劑含量	在以 200 kGy 照射之後的殘餘交聯劑含量
	%	%
PA 66 起始材料	0.00	0.00
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	0.30	0.00
PA 66 + 3% THC (PA MB)	0.16	0.13
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	0.00	0.00

表 13

2.5 短期耐熱性（焊鐵試驗）：

“焊鐵試驗”亦在小粒上進行。在此將金屬棒在高溫下以指定的壓力壓在試驗試樣上數秒鐘且測量穿透深度。此試驗係模擬高的短期熱應力，在此所述之材料特別適合於此應力。

PA 6	照射劑量/kGy		
在擠壓之後	0	120	200
PA 6 起始材料	2.07	n.d.	n.d.
PA 6 + PA 6 多孔擠壓物	2.37	2.37	2.26
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	2.05	0.18	0.16
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	2.17	0.29	0.30
PA 6 + 3% THC (PA MB)	2.13	0.83	0.48
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	2.24	2.01	1.39

表 14

PA 66	照射劑量/kGy		
	0	120	200
PA 66 起始材料	1.57	n.d.	n.d.
PA 66 + PA 6 孔多擠壓物	1.72	1.61	1.63
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	1.79	0.23	0.21
PA 66 + 3% THC (PA MB)	1.77	0.49	0.30
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	1.76	1.16	1.27

表 15

結果確認交聯劑的添加大幅增加聚醯胺的交聯，因此對短期應力達成高的熱機械穩定性 / 及耐熱性。在交聯劑之間的差異大部分源自於不同的分子量，且對此，TAPC顯然傾向具有比THC略差的性質。

爲了確保材料的其他機械性質亦滿足需求，故試驗試樣係從混合的材料製造及與該等上述相同的條件下以電子束交聯，且機械性質係在抗張試驗中測定；亦測定熱變形溫度（HDT）。

2.6 長期熱變形溫度（HDT）：

新穎交聯劑（如TAICROS及TAICROS M）改進聚醯胺的熱變形溫度（HDT）。新穎交聯劑的數值具有較低的傾向，且如上所述由於較高的分子量而被認為可歸因於較少的交聯位置數量，亦即比添加3%更少的莫耳數。

PA 6	HDT	照射劑量/kGy		
	方法	0	120	200
無交聯劑的 PA 6	A	51	54	55
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	A	49	63	69
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	A	50	64	64
PA 6 + 3% THC (PA MB)	A	49	60	60
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	A	50	61	60
	方法			
PA 6 起始材料	B	183	180	180
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	B	n.d.	179	183
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	B	183	187	184
PA 6 + 3% THC (PA MB)	B	159	183	187
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	B	169	180	183

表 16

PA 66	HDT	照射劑量/kGy		
	方法	0	120	200
PA 66 起始材料	A	60	67	66
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	A	61	77	77
PA 66 + 3% THC (PA MB)	A	58	82	76
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	A	56	69	74
	方法			
PA 66 起始材料	B	207	210	213
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	B	220	223	225
PA 66 + 3% THC (PA MB)	B	208	223	222
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	B	216	216	216

表 17

2.7 機械性質

就機械性質而言，TAPC 展現比 THC 更大的脆性。

依照 ISO 527 之 PA 6 及 6.6(啞鈴狀試樣)的抗張試驗

說明		擠壓的 PA 6	PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	PA 6 + 3% THC (PA MB)	PA 6 + 3% TAPC (PA MB)
照射		沒有 EB	無	無	無	無
彈性模量 E_t	MPa	2396	2201	2242	2157	2358
抗張強度 Q_M	MPa	61.0	58.9	59.9	57.2	56.2
斷裂時之抗強應變 ϵ_B	%	75	105	61	83	32
照射	kGy	120 kGy	120	120	120	120
彈性模量 E_t	MPa	2496	2666	2608	2510	2568
抗張強度 Q_M	MPa	64.8	71.3	71.7	67.1	69.7
斷裂時之抗強應變 ϵ_B	%	56	47	33	92	35
照射	kGy	200 kGy	200	200	200	200
彈性模量 E_t	MPa	2542	2698	2666	2606	2674
抗張強度 Q_M	MPa	65.6	73.1	72.5	68.4	70.9
斷裂時之抗強應變 ϵ_B	%	61	40	36	56	38

說明		擠壓的 PA 66	PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	PA 66 + 3% THC (PA MB)	PA 66 + 3% TAPC (PA MB)
照射		無	無	無	無
彈性模量 E_t	MPa	2519	2598	2450	2572
抗張強度 Q_M	MPa	68.4	70.1	68.5	70.0
斷裂時之抗強應變 ϵ_B	%	69	42	43	48

照射	kGy	120	120	120	120
彈性模量 E_t	MPa	2640	2825	2743	2760
抗張強度 Q_M	MPa	70.7	77.6	76.4	75.2
斷裂時之抗強應變 ϵ_B	%	54	31	40	35

照射	kGy	200	200	200	200
彈性模量 E_t	MPa	2662	2880	2818	2847
抗張強度 Q_M	MPa	71.1	78.4	77.0	76.3
斷裂時之抗強應變 ϵ_B	%	43	29	45	39

表 18

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100113548

※申請日：100 年 04 月 19 日

※IPC 分類：

C08K 5/3492 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

製造交聯的有機聚合物之方法

Process for producing crosslinked organic polymers

二、中文發明摘要：

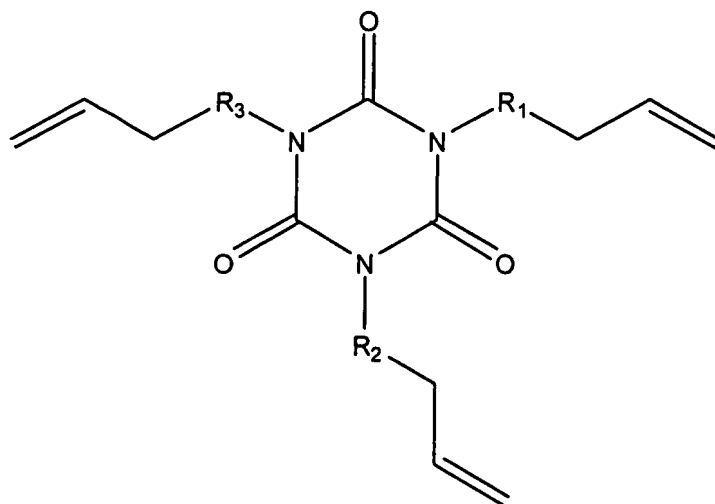
本發明關於一種藉由聚合物與選自經取代之三聚氰酸酯及三聚異氰酸酯之群組的交聯劑反應以製造交聯的有機聚合物之方法，及亦關於來自該群組之新穎化合物。

三、英文發明摘要：

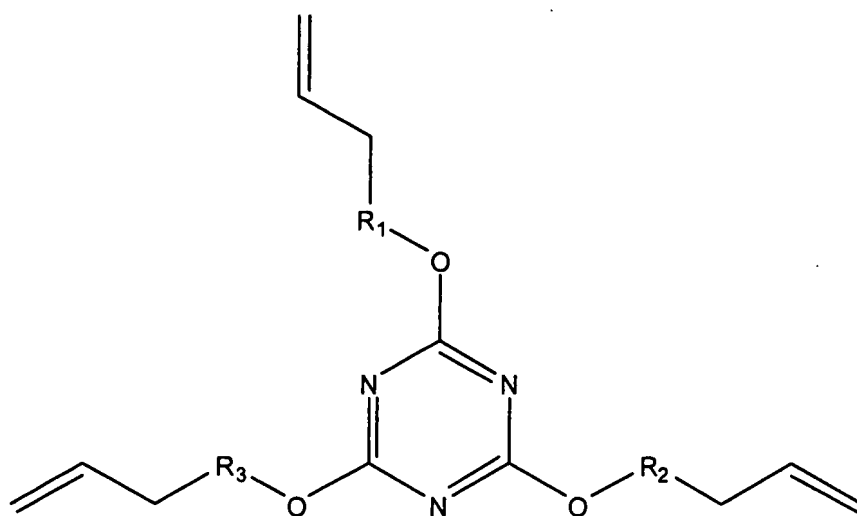
The invention relates to a process for producing crosslinked organic polymers by reacting a polymer with a crosslinking agent from the group of the substituted cyanurates and isocyanurates, and also to novel compounds from the said group.

七、申請專利範圍：

1. 一種藉由聚合物與交聯劑的反應以製造交聯的有機聚合物之方法，其特徵在於該交聯劑具有式 I：



或式 II：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 為相同或不同的二價碳基團（亦被稱為間隔基），其係選自：

支鏈或非支鏈 C_1 至 C_{20} 伸烷基，特別為 C_1 至 C_6 ，其中該間隔基隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，

支鏈或非支鏈 C_2 至 C_{20} 伸烯基，特別為 C_2 至 C_8 ，其中該

間隔基隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，

C₅₋₁₂ 單環或雙環之伸環烷基、伸環烯基或伸環烷二烯基 (cycloalkyldienylene)，其隨意地被 1 至 3 個各自具有 1 至 3 個碳原子之烷基或烯基取代，

C₆₋₁₄ 二價環脂族及／或芳香族單環或雙環之烴基團，其隨意地被 1 至 4 個具有 1 至 3 個碳原子之烷基或烯基取代，其中該環脂族及／或芳香族單環或雙環之烴基團隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R¹、R²、R³ 為相同且選自以下群組：

非支鏈 C₁-C₄-伸烷基，

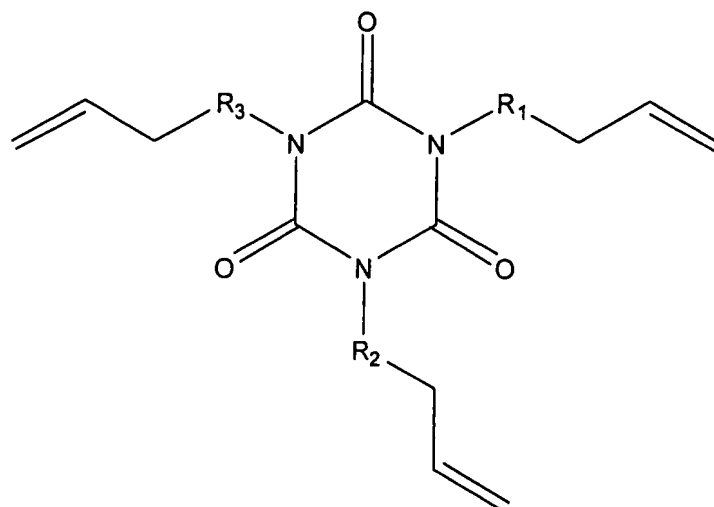
C₂-C₈-伸烯基、伸苯基、伸環己基。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所使用之該聚合物包含選自下列的熱塑性聚合物：聚乙烯聚合物、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚縮醛、聚苯砜、氟聚合物或彼等之彼此可相容的混合物。

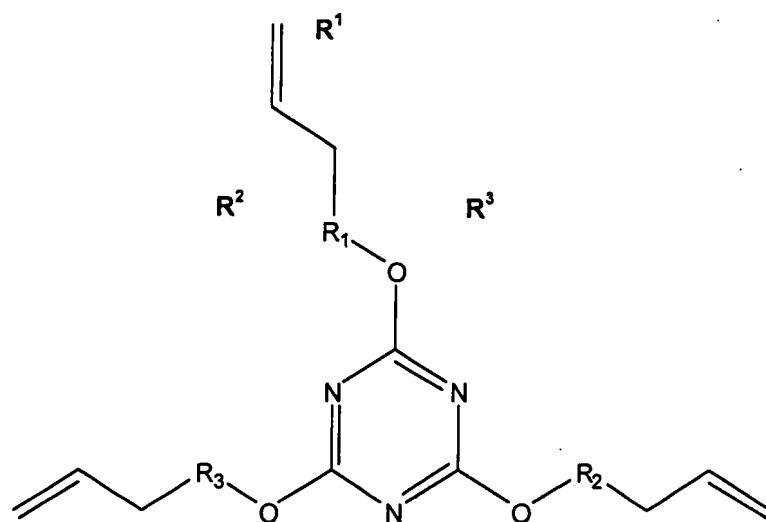
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所使用之根據式 I 或 II 之化合物的量係以可交聯聚合物為基準計從 0.01 至 10 重量％。

5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該交聯方法係隨待交聯之聚合物而改變，包括在 160 至 190℃ 之溫度下添加適合的過氧化物，或在室溫下的電子束交聯。

6. 一種通式 I 化合物：



或通式 II 化合物：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 為相同或不同的二價碳基團（亦被稱為間隔基），其係選自：

支鏈或非支鏈 C_1 至 C_{20} 伸烷基，特別為 C_1 至 C_6 ，其中該間隔基隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，

支鏈或非支鏈 C_2 至 C_{20} 伸烯基，特別為 C_2 至 C_8 ，其中該間隔基隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，

C_{5-12} 單環或雙環之伸環烷基、伸環烯基或伸環烷二烯基

，其隨意地被 1 至 3 個各自具有 1 至 3 個碳原子之烷基或烯基取代，

C₆₋₁₄ 二價環脂族及／或芳香族單環或雙環之烴基團，其隨意地被 1 至 4 個具有 1 至 2 個碳原子之烷基或烯基取代，其中該環脂族及／或芳香族單環或雙環之烴基團隨意地包含選自氮、硫或氧之雜原子，排除下列化合物：三聚氰酸三烷基苯酯、三聚氰酸三（2-甲基-2-丙烯基）酯及三聚異氰酸三丁烯酯。

7. 一種可交聯組成物，其包含選自下列的聚合物：聚乙烯聚合物、聚烯烴、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚縮醛、聚苯砜、氟聚合物或彼等之彼此可相容的混合物，及根據式 I 或 II 之化合物。

四、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：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式 I、II

