

I285212

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 2001年06月25日 60/300,661 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

物 (CTBN) 或胺基末端的丁二烯丙烯腈共聚物 (ATBN) 韌化。這些液態橡膠可有效地改善抗碎裂性及衝擊強度，同時低限度地引發平常是脆的環氧樹脂之熱變形性質。抗碎裂性及衝擊強度的提高係因硬化環氧樹脂期間不同橡膠相之形成所引起的。構成此相之粒子尺寸通常係介於0.1與5微米之間。

不幸地，末端官能LR有數個問題。一個問題是液態橡膠中末端經官能化之聚合物鏈易反應及交聯。因此增加分子量、黏度並降低可溶性。此問題在聚合物鏈各端具有反應性官能基之聚合物中是特別嚴重的。另一個問題是末端官能基的存在性造成LR在硬化前過早與液態熱固性樹脂反應。此也導致黏度的增加及/或LR/熱固性樹脂液態摻合物之可溶性(相分離)的降低而造成加工上的困難。末端經官能化之聚合物鏈與熱固性樹脂上的反應性基間的強作用力也會造成類似黏度增加的問題。

另一個問題為雖CTBN與ATBN可用於製備可溶LR改質環氧液態熱固性樹脂，目前已知無此種可溶於未硬化態但不可溶於硬化態之不飽和聚酯(“UP”)及環氧乙烯基酯熱塑性樹脂的LR。不像環氧樹脂，在損失降低硬樹脂基體之熱變形特徵下，可忽略低量CTBN及/或ATBN LR摻入不飽和聚酯樹脂對抗碎裂性及衝擊強度所造成的改善。

因此上述問題排除將此種摻合物，特別是這些以不飽和聚酯熱固性樹脂為基質之摻合物用於需要低黏度，如拉擠、樹脂轉移模製及噴抹等加工操作的可能性。

五、發明說明 (4)

此外，製備LR/熱固性液態樹脂摻合物時，最終使用者必須小心地測量並混合這些個別組份。此阻礙了“一包”LR/熱固性液態樹脂摻合物之製備。

鑑於上述問題，複合物及熱塑性樹脂工業極歡迎LR及LR/熱固性液態樹脂摻合物之製備，其中該摻合物(a)在未硬化態中保持超時可溶；(b)提供低黏度及容易加工性；(c)是化學安定的；及(d)以最低熱及尺寸安定性降低量硬化硬熱固性樹脂。複合物及熱塑性樹脂工業應特別歡迎克服這些不飽和聚酯熱固性樹脂之問題之LR的發展。

因此，一個本發明目的是提供LR，其(a)可在未硬化熱固性液態樹脂中長時間保持可溶；(b)可提供低黏度及容易加工的液態樹脂熱固性摻合物；(c)是化學安定的；及(d)硬化期間相分離以硬化硬熱固性樹脂，其可克服上述問題。

本發明另一個目的係提供可有效製備克服上述問題之LR的方法。

本發明另一個目的係提供具有可克服上述問題之LR的未硬化液態熱固性樹脂摻合物，特別是這些以不飽和聚酯為基質的摻合物。

本發明另一個目的係提供藉硬化可克服上述問題之液態熱固性樹脂摻合物所製得的複合材料。

這些及其他熟諳此技者在閱讀此專利說明書後可容易了解的目的已可藉發明新液態橡膠組合物達到，其中該液態橡膠組合物包含玻璃轉移溫度低於25C並具有至少一個非官能芳族末端基之聚合物鏈。迄今我們已發現一般不可溶於

五、發明說明 (5)

液態熱固性樹脂之液態橡膠可藉至少一個非官能芳族末端基團加成至此液態橡膠組合物之聚合物鏈使其變為可溶。而且，硬化熱固性樹脂時，包括硬化不飽和聚酯熱固性樹脂時，這些新液態橡膠組合物可經控制以相分離成橡膠微區。發現所得新複合材料可改善硬熱固性樹脂之破裂韌性，同時保持尺寸及耐熱性。

發明說明

在本發明第一個具體實施例中，提供一種單相未硬化熱固性組合物，其包含：

- a)至少一種未硬化熱固性樹脂；及
- b)至少一種液態橡膠，其包含玻璃轉移溫度低於25C之聚合物鏈，該聚合物鏈具有至少一個非官能芳族末端基。

在本發明第二個具體實施例中，提供一種硬熱固性樹脂用之聚合組合物，該聚合組合物包含：

玻璃轉移溫度低於25C之聚合物鏈，該聚合物鏈包含至少一個非官能芳族末端基；

其中該聚合組合物可溶於未硬化態之該熱固性樹脂，但不可溶於已硬化態之該熱固性樹脂。

在本發明第三個具體實施例中，提供一種製備硬熱固性樹脂用之液態橡膠組合物的方法，其中該液態橡膠組合物的特徵為可溶於未硬化態之該熱固性樹脂，但不可溶於已硬化態之該熱固性樹脂，該液態橡膠組合物包含聚合物鏈，而該聚合物鏈具有至少一個非官能芳族末端基，其重

五、發明說明（ 6 ）

量平均分子量至少為 500 克／莫耳且玻璃轉移溫度係低於 25C，該方法包括下列步驟：

(a) 形成一反應混合物，該反應混合物包含：

(i) 至少一種 C_1 - C_{20} 烷基丙烯酸酯（在本文中，其與丙烯酸 C_1 - C_{20} 烷酯意義相同）單體，其佔反應混合物之 1.0 至 99.999 重量%；及

(ii) 至少一種含芳族引發劑，其佔反應混合物之 0.001 至 20 重量%；

(b) 將反應混合物送入一反應器中，其中該反應器係保持至高至 400C 之反應溫度下；

(c) 以該含芳族引發劑開啟該單體之聚合作用以形成一含有該聚合物鏈之反應產物；及

(d) 提供一足以形成聚合物鏈之反應滯留時間。

在本發明第四個具體實施例中，提供一種製備硬熱固性樹脂用之液態橡膠組合物的方法，該液態橡膠組合物的特徵為可溶於未硬化態之該熱固性樹脂，但不可溶於已硬化態之該熱固性樹脂，該液態橡膠組合物包含聚合物鏈，而該聚合物鏈具有至少一個非官能芳族末端基，其重量平均分子量至少為 500 克／莫耳且玻璃轉移溫度係低於 25C，該方法包括下列步驟：

(a) 形成一反應混合物，該反應混合物包含：

(i) 至少一種丙烯酸 C_1 - C_{20} 烷基酯單體，其佔反應混合物之 1 至 99.999 重量%；及

(ii) 至少一種含芳族溶劑，其佔反應混合物之 0.001 至

五、發明說明(7)

- (b)將反應混合物送入一反應器中，其中該反應器係保持在200C至500C之反應溫度範圍內；
- (c)以熱力方式開啟該單體之聚合作用以形成一含該聚合物鏈之反應產物；及
- (d)提供一足以形成聚合物鏈之反應滯留時間。

在本發明第五個具體實施例中，提供一種複合材料，其包含：

- a)至少一種硬熱固性樹脂基體；及
- b)分散在該基體中之橡膠區，該橡膠區包含：

玻璃轉移溫度低於25C且具有至少一個非官能芳族末端基之聚合物鏈。

在本發明第六個具體實施例中，提供一種製備單相未硬化熱固性組合物之方法，該方法包括混合下列化合物之步驟：

- a)至少一種未硬化熱固性樹脂；及
- b)至少一種液態橡膠，該液態橡膠包含具有至少一個非官能芳族末端基之聚合物鏈，該聚合物鏈的重量平均分子量為至少500克/莫耳，而且該聚合物鏈的特徵為具有低於25C之玻璃轉移溫度。

細節說明

在此所用“LR”一詞代表“液態橡膠”。

依照熱力學原理，在此所用“可溶”一詞意指液態橡膠及未硬化熱固性樹脂摻合物可長時間保留在單一液相中。

在此所用“不可溶”一詞意指不可混溶。

五、發明說明 (9)

確保聚合物鏈之玻璃轉移溫度(T_g)低於25C可提供聚合物鏈撓曲度，但 T_g 經常普遍低於10C，更普遍地是低於0C，非常普遍地是低於-20C，最普遍地是低於-40C。

至少一個非官能芳族末端基可改良撓曲聚合物鏈之溶解度特徵，使該鏈可溶於一般液態熱固性樹脂中。相反地，至少一個芳族末基不存在的撓曲聚合物鏈普遍地不可溶於一般液態熱固性樹脂中。

非官能芳族末端基可在聚合程序期間藉多種方法獲得。一種方法包括利用一含芳族引發劑開啟一或多種單體之聚合作用以製造聚合物鏈，其中引發劑分子之非官能芳族片斷存在於一或多個聚合物鏈端。典型的“鏈聚合作用”方法包括自由基聚合作用及陰離子聚合作用，其係藉其後單體單位的加成“增長”該鏈端。

另一種提供非官能芳族末端基團的方法包括鏈聚合作用期間將增長聚合物端鏈轉移及/或終止於含芳族分子。許多芳族鏈轉移及鏈終止劑係已知的，如這些聚合物手冊，第3版，Brandrup及Immergut所著，John Wiley出版社，紐約，1989年中所提出的。

非官能芳族末端基也可藉自由基聚合物端鏈轉移至含芳族溶劑分子的方式提供。雖然在溶液聚合作用中鏈轉移至溶劑可發生在近所有可提供聚合作用之條件下，但提高反應溫度及壓力時，溶劑基質的鏈轉移一般係隨頻率的增加而發生。

雖然可使用任何在反應溫度下為液體的芳族溶劑，典型

五、發明說明 (10)

含芳族溶劑包括苯及萘以及n-烷基苯之類如異丙基苯、乙基苯、甲苯及n-烷基萘之類如異丙基萘，其中n=1至20。含芳族礦物油也可以溶劑摻合物形式提供。一或多種非芳族共溶劑也可與芳族溶劑摻合，只要鏈轉移至芳族溶劑的發生次數比鏈轉移至非芳族共溶劑更頻繁。兩或多種含芳族溶劑之混合物視情況也可與非芳族共溶劑摻合。在溶劑摻合物中，芳族溶劑相對於總溶劑的重量百分比應大於20，更普遍地是大於40，非常普遍地是大於60，最普遍地是大於80重量%。在一或多種芳族溶劑之鏈轉移係數遠大於非芳族溶劑的例子中，然後芳族溶劑的重量百分比可低於20重量%。

聚合物分子量也隨自由基鏈聚合作用中整體鏈轉移頻率的增加而降低。因此，在含芳族溶劑中高壓及溫度條件下進行撓曲聚合物的自由基鏈聚合作用以製備分子量高至20,000克/莫耳之撓曲聚合物。此外，所得撓曲聚合物至少包含一個非官能芳族末端基。

雖然一個非官能芳族末端基係足以改善撓曲聚合物鏈在未硬化熱固性樹脂中的可溶性，但是聚合物鏈普遍包含超過一個非官能芳族末端基。兩個此類芳族末基可在LR聚合物鏈之聚合作用期間芳族溶劑中利用含芳族自由基引發劑提供。因此，可以含芳族分子開啟及終止部分或所有聚合物鏈。

本發明液態橡膠之聚合物鏈具有至少一個非官能芳族末基。聚合物鏈為具有兩端之線性鏈時，兩端更普遍地包含

五、發明說明 (11)

非官能芳族末基。

也想像各具有兩或多個聚合物鏈或鏈片斷之高等聚合物結構(如接枝共聚物、嵌段共聚物、梳狀聚合物、星狀聚合物、亮光狀聚合物等)。在如這些高等聚合物結構的例子中，高至所有鏈端普遍地包含非官能芳族末基。

本發明液態橡膠組合物可另包含其他不具至少一個非芳族末基之聚合物鏈。在這些具體實施例中，液態橡膠組合物中每個聚合物鏈之非官能芳族末基的總平均數目可低於1。在這些例子中，在未硬化態之熱固性樹脂中，較佳液態橡膠可溶性將發生在液態橡膠組合物中每個聚合物鏈之非官能芳族末基的總平均數目至少為0.2，普遍地至少為0.4，更普遍地至少為0.5，非常普遍地至少為0.7時。

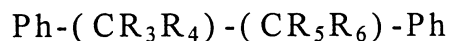
非官能芳族末基之重量百分比以總液態橡膠組合物重量計普遍地介於1與20重量%之間。若此重量百分比低於1%，然後液態橡膠組合物將不易溶於未硬化熱固性樹脂中。若此重量百分比大於20重量%，聚合物鏈將無法在硬化熱固性樹脂時適當地相分離成橡膠微區。

雖然可利用任何含芳族自由基引發劑以藉由自由基聚合作用製備LR，在本發明特定具體實施例中，普遍地使用選自含芳族烴引發劑之群的引發劑。

含芳族烴引發劑主要包含碳及氫原子和至少一個芳族基。我們發現以慣用含氧引發劑(如有機過氧化物)所製得之LR不如以烴引發劑所製得之LR般溶於熱固性樹脂中。可用的芳族烴引發劑包括多種具有下列一般結構之經烷基取

五、發明說明 (12)

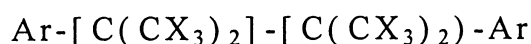
代的二苯基化合物：



其中Ph各別是苯基， R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 各代表氫或烷基， R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 中至少兩個是烷基，而且其中苯基為未經取代或包含烷基取代基。當 R_3 及 R_5 為甲基和 R_4 及 R_6 為乙基時，所得化合物是已知的3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷。當 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 為甲基時，所得化合物是已知的2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷。3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷及2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷係普遍地用於本發明方法中。

其他含芳族自由基引發劑之實例包括二芳族烴引發劑之類，如油溶性二芳基過氧化物引發劑如二茴香基過氧化物、過氧基碳酸氫二苯甲酯及2,4-二氯苯甲醯基過氧化物。

其他可用的芳族烴引發劑包括多種具有下列一般結構之經鹵烷基取代及經烷基取代之二芳基化合物：



其中Ar代表芳基，X為鹵素原子或氫原子。因此，每個此二芳基化合物分子可包含高至12個鹵素原子或高至12個氫原子，普遍地具有從1至5個鹵素原子。芳基可經取代或未經取代的且包括苯基、聯苯基、萘基、bihenyl或蒽基。X可為氟、溴、碘且普遍地為氯。

LR也可適合利用技藝中已知之陰離子聚合技術製得。在陰離子聚合作用中，適合以含芳族第I族金屬引發劑如苯基鋰開啟LR聚合物鏈。經由陰離子聚合技藝中已知方法可容易地控制聚合物鏈端之分子量及化學。

五、發明說明 (13)

理論上陰離子聚合作用期間不存在鏈終止作用。因此，含芳族終止劑如酚可以芳族基用於終止活的陰離子聚合物鏈端。而且，藉由已聚合單體重量對所用引發劑莫耳數之比例測定分子量時，分子量可容易地利用陰離子技術控制。

非官能芳族末基也可藉撓曲聚合物鏈與含芳族分子之後反應提供。在乙烯系不飽和單體之自由基鏈聚合作用時，終止鏈端經常是不飽和的。與不飽和鏈端反應之含芳族分子之後續反應將造成具有非官能芳族末基之聚合物鏈。

為達最大化聚合物鏈撓曲度的目的，聚合物鏈之“低Tg”單體單位的重量分率應儘可能地高。因此，低Tg單體普遍包含至少20，更普遍地至少40，非常普遍地至少60，最普遍地至少80重量%之液態橡膠聚合物鏈已聚合單位。撓曲聚合物鏈之剩餘重量分率係由多種共單體、引發劑片斷、鏈轉移劑、溶劑片斷、官能末基、非官能末基、耦合計、交聯劑及其他聚合物鏈片斷如玻璃轉移溫度至少為25C之聚合物鏈所組成的。

“低Tg”單體普遍地選自下列之群：C1至C20烷基丙烯酸酯單體如丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正辛酯及2-乙己基丙烯酸酯；二烯單體如丁二烯及異戊間二烯；矽氧烷單體如二甲基矽氧烷單體、醋酸乙烯酯單體；及其共單體。為提供具光及熱降解安定性之液態橡膠，以C1-C8烷基丙烯酸酯為特佳。

但是，在特定環境下，若低Tg單體的重量分率太高，將

五、發明說明 (14)

發生可溶性的問題。因此，在尋求不飽和聚酯樹脂中之可溶性的例子中，希望C1至C20烷基丙烯酸酯單體的重量分率普遍地包含不超過75，更普遍地不超過65，非常普遍地不超過55，最普遍地不超過40重量%之液態橡膠聚合物鏈已聚合單位，而且剩餘部分主要包含可改善溶解度之附加單體單位。甲基丙烯酸甲酯係為此可改善溶解度之附加單體。

多種也可摻入聚合物鏈之共單體包含一或多個選自下列一或多個單體群之乙烯系不飽和單體：(甲基)丙烯酸；(甲基)丙烯腈；(甲基)丙烯醯胺；2-(全氟烷基)乙基(甲基)丙烯酸；2-(全鹵烷基)乙基(甲基)丙烯酸；(甲基)丙烯酸烷酯，烷基為可經取代之C1至>C20；烷基(伸乙氧基) n (甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸胺酯；包括多環及經取代環之(甲基)丙烯酸芳基酯；共軛二烯；矽烷；矽氧烷；包括多環及經取代環之乙烯基芳族；乙烯基苯甲酸；乙烯基酯；乙烯基醚；乙烯基鹵化物；乙烯基磷酸；乙烯基磺酸；乙烯系酸酐；鹵化亞乙烯；(甲基)丙烯酸氟苯酯；及乙烯基三甲基矽烷。

多種共單體係普遍選自下列單體組成之群：乙烯基芳族(如苯乙烯)、烷基甲基丙烯酸系(如甲基丙烯酸甲酯)及丙烯腈單體。這些共單體幫助調整液態橡膠在未硬化液態熱固性樹脂中的溶解度。

乙烯基末基存在於LR聚合物鏈上易增加與熱固性樹脂的互溶性及/或反應性。在LR聚合物鏈端包含乙烯系不飽和末

五、發明說明 (15)

基之特定具體實施例中，希望飽和至少一部分，普遍地至少50%，更普遍地至少75%這些不飽和末基。因此，硬化熱固性樹脂/LR摻合組合物時，具有較少乙烯系不飽和末基之LR普遍地比具較多不飽和末基之LR的對應摻合物相分離得更徹底。

聚合物鏈另可包含熱固性樹脂硬化時可進行交聯之聚合單位。聚合鏈之交聯將幫助增加硬化時橡膠的分子量。必要時，此可聚合交聯劑之存在量以聚合物鏈之總重量計普遍為0.1至15重量%，更普遍地從0.5至10重量%，更普遍地從1至7.5重量%。交聯劑提供兩項優點：(1)他們普遍增加硬化期間LR的相分離程度，而普遍地增加硬熱固性材料之剛性，及(2)他們普遍地增加橡膠微區之聚合物鏈的分子量，而普遍地增加硬熱固性材料之衝擊強度。

將適合的可聚合交聯劑摻入LR聚合物鏈端之間並於硬化熱固性/LR摻合物時進行交聯。

視情況可將一或多種可聚合交聯劑摻入LR聚合物鏈中並依其與單體之共聚合性及其在硬化LR/熱固性樹脂摻合物時進一步交聯LR的效用做選擇。作為“可硬化”單體，可聚合交聯劑普遍地為具有附加“反應性”組份之乙烯系不飽和化合物。可用於本發明之官能反應性共單體實例包括(但不限於)(甲基)丙烯酸羥基乙酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯；縮水甘油(甲基)丙烯酸酯。

雖然可使用上述任一可聚合交聯劑，典型可聚合交聯劑係包括經過水解接著縮合之乙烯系不飽和單體之群。此類

五、發明說明 (16)

可聚合交聯劑包括烷氧基矽烷單體如2-甲基丙烯氧乙基-三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧丙基-三甲氧基矽烷(“MATS”)及3-丙烯氧丙基-三甲氧基矽烷之群。LR聚合物鏈中單體總和相對於可聚合交聯劑之可用重量比為約80/20至99.9/0.1；可聚合交聯劑為矽烷時，典型使用比例為約90/10至約98/2，最普遍地是94/6至98/2。

本發明液態橡膠之聚合物鏈的分子量可提供相當於，普遍低於與其摻合之液態熱固性樹脂之黏度。液態橡膠聚合物鏈也可選擇相當低的分子量以使其可溶於液態熱固性樹脂中。聚合物鏈分子量普遍低於20,000克/莫耳，更普遍地是低於10,000克/莫耳，非常普遍地是低於5,000克/莫耳，最普遍地是低於3,000克/莫耳。

相反地，硬化時分子量低於500克/莫耳之液態橡膠傾向不相分離。無適當相分離之液態橡膠實質上易因降低硬熱固性物件之基體樹脂的玻璃轉移溫度而降低熱尺寸安定性。因此，聚合物鏈分子量將至少為500克/莫耳，更普遍地至少為750克/莫耳，非常普遍地至少為1,000克/莫耳。

多種鏈聚合方法如自由基聚合作用及陰離子聚合作用皆可提供本發明液態橡膠之聚合物鏈。在這兩種方法中，常用步驟包括：形成至少一種C₁-C₂₀烷基丙烯酸酯單體與至少一種含芳族引發劑之反應混合物；將反應混合物送入反應器中，其中該反應器係保持在高至400C之反應溫度下；利用含芳族引發劑開啟單體之聚合作用以形成含有液態橡膠聚合物鏈之反應產物；並獲得足以形成聚合物鏈之反應滯

五、發明說明 (17)

留時間。對於大部分的方法而言，反應滯留時間普遍低於1000分鐘。

反應混合物中的丙烯酸烷酯單體量以反應混合物之總重量計在1.0至99.999重量%範圍內。普遍地，單體量佔反應混合物之至少10重量%，更普遍地至少20重量%，非常普遍地至少30重量%。

含芳族引發劑之量以反應混合物之總重量計在0.001至99重量%範圍內。普遍地，對於自由基引發劑而言，其量以反應混合物之總重量計至少為0.01重量%，更普遍地是至少0.05重量%，非常普遍地是至少0.15重量%，最普遍地是至少0.50重量%。普遍地，對於陰離子引發劑而言，其量以反應混合物之總重量計至少為0.001重量%，更普遍地是至少0.005重量%，非常普遍地是至少0.015重量%，最普遍地是至少0.050重量%。

視情況而定，溶劑可用於反應混合物中。任何可溶解單體、引發劑及聚合物鏈的溶劑將適合。普遍地，如先前所描述般可使用芳族溶劑。視情況選用的溶劑用量係不超過總反應混合物之90重量%，較佳係不超過80重量%，更佳係不超過70重量%，最佳係不超過60重量%。

任何化學加工技藝中已知適合的反應器，如批次、半批次、連續流攪拌槽反應器(“CFSTR”)、栓流管式反應器“PFTR”及其組合皆可用於製造本發明LR。雖然可使用任何反應器，但CFSTR及PFTR係特別適合用於提供商業上可效的方法。將反應物加入批次反應器中，進行反應，然後移

五、發明說明 (18)

開產物。在半批次反應器中，連續加入反應物並同時進行反應，然後移開產物。在連續反應器中，加入反應物並同時移開產物。

適合本發明方法之反應器設計將適合提供高至500C之反應溫度及經常超過100 psi之操作壓力。在大部分異於PFTR之反應器中，反應壓力應可達到2000 psi，而PFTR可在超過2000 psi，經常如5000 psi般高之壓力下操作。良好混合也是除了PFTR之外大部分反應器的必要條件。混合可藉如化學工程手冊，第5版，第19章、第21章，McGraw-Hill (1973年)中所描述之許多化學加工技藝中已知的方法完成。

將包含單體、含芳族引發劑、選用溶劑及其他選用鏈端改良劑之反應混合物批次地或連續地送入適合的反應器中。反應溫度係保持在低於400C，普遍地低於300C之溫度下。而且，在自由基鏈聚合作用中，反應溫度係普遍高於100C，更普遍地是高於200C。

在自由基鏈聚合作用中，聚合物的分子量易隨反應溫度而變化；低於100C普遍獲得分子量高於20,000克/莫耳之聚合物。當反應溫度超過約400C時，副反應產物變得更具優勢，因此可能危及產物品質。

在陰離子聚合作用中，反應溫度普遍低於200C，更普遍地是低於150C，非常普遍地是低於100C。

可藉浸在反應器內之加熱蛇管及/或環繞在反應器外圍之加熱套充分達到反應溫度。

密閉系統中的反應壓力係隨未反應單體及其他存在於進

五、發明說明 (19)

料中(如溶劑)、反應混合物中及/或以副反應產物方式產生之揮發物的剩餘蒸汽壓而變。雖然該程序係在正壓下進行，但反應壓力顯然對產率無顯著作用。

在較高溫度下，所造成較高氣體壓力可能需要特殊裝置及安全操作程序。因為許多丙烯酸系單體在200C以上及大氣壓力下是蒸汽，適合的反應器普遍上係由可承受高壓，如高至10 MPa之材料(如不銹鋼)建造的。

批次反應器中的反應滯留時間普遍係由反應發生時間所控制。在連續反應器中，反應滯留時間普遍上係受反應混合物通過反應器之流率及反應器之反應體積所控制。反應滯留時間通常係定義為反應體積相對於反應混合物之體積流率的比例。此滯留時間描述反應混合物花在連續反應器內的平均時間量。

頃發現在既定溫度下，LR聚合產物的分子量一般隨滯留時間的增加而增加。也發現降解副反應產物隨滯留時間的增加而增加。雖然在較低反應溫度下，在反應區中的滯留時間可如1000分鐘般長，但一般褪色反應副產物及其他副反應將要求使用較短滯留時間。

也發現雖然這些反應條件適合製備每個聚合物鏈具有至少一個非芳族末基之LR，但非可以相同方式開啟及終止所有聚合物鏈。因此，一部分依照這些方法所製得之聚合物鏈可不具任何非官能芳族末基。在這些例子中，平均上，液態橡膠組合物中每個聚合物鏈之非官能芳族末基的平均數目可能低於1。應了解本發明液態橡膠組合物可另包含其

五、發明說明 (20)

他此類不具至少一個非芳族末基之聚合物鏈。

大部分自由基鏈聚合作用之滯留時間係適合在約1至100分鐘範圍內，普遍地是約5至約50分鐘。一般而言，較長的滯留時間可增加產物的產率，但在反應60分鐘後，產物產率的增加速率一般非常慢。

陰離子鏈聚合作用之滯留時間可寬廣地變化，並視多個因素而定，其包括轉化率、增長速率、溫度、溶劑種類、單體濃度及引發劑種類。雖然任何滯留時間皆有可能，但陰離子鏈聚合作用之滯留時間普遍在1至1000分鐘範圍內，對於商業有效方法，係適合低於500分鐘。

在連續反應器中，所選的所需流率將視反應溫度、組成及產物所需分子量、所需分子量分佈及所用特定裝置而定。為以低剩餘單體製造具有所需分子量之LR聚合物，可依照在此所提供之原則相互操作反應溫度及滯留時間。

利用CFSTR之程序中，反應器普遍上係混合良好以保持流體元素之窄滯留時間分布，產生均勻的反應產物。混合良好之CFSTR可幫助確保LR聚合產物之均勻性。非未混合良好之CFSTR可能在CFSTR內形成反應混合物無法流過並離開CFSTR之“死區”或區域。在此“死區”內的反應混合物在CFSTR內可能具有超長的滯留時間，造成不必要的高分子量及降解反應產物。

由混合不佳之CFSTR造成“死區”的存在也導致熱傳不佳而產生“熱點”，其也可能導致不必要的高分子量及降解反應產物。充分混合一般係利用混合槳上一系列均勻間隔放

五、發明說明 (21)

置之葉輪葉片在CFSTR內快速旋轉而達到。在CFSTR壁內也希望包含擋板以幫助混合。

可修改本發明方法以無循環地獲得至少約15%理論產率。依照所提供之本發明細節說明，藉由適當選擇反應參數及單體，一般可獲得25%至90%之產率。一般而言，轉化成LR聚合物之單體的重量百分比係隨反應滯留時間的降低而增加。

未反應單體、引發劑及選用的溶劑可容易地藉由技藝上已知蒸餾技術自反應產物中除去。

為提高效率，可藉任何技藝上已知適合的方式，如蒸餾自反應器回收未反應單體並將其循環至反應器中。

在一個本發明具體實施例中，程序係使用一可變填充型攪拌CFSTR藉由適當平衡聚合反應條件及流率將單體聚合成具有窄分子量分布之LR聚合物。該反應器可包括任何適合從如10%般低至100%其可用體積之可變填充操作以製造LR聚合物之類型的CFSTR。此CFSTR可為水平式或直立式，且普遍具有藉任何所需裝置嚴密控制其中溫度之措施，包括藉由冷卻套、內冷卻蛇管或藉收回已汽化單體，接著冷凝之並將冷凝單體送回反應區的方式控制之。

熟諳此技者將清楚明白必要時，此具體實施例中所用的反應器可由多個系列操作之CFSTR構成。同樣地，將了解若希望為此目的使用數個相當小的反應器以提供最終反應區容量，不使用單一大反應器，此種反應器可包含超過一個系列操作之CFSTR。

五、發明說明 (22)

已發現十分適合完成程序之CFSTR為具有冷卻蛇管之槽式反應器，其中該冷卻蛇管足以除去任何反應熱而不讓其消耗在提高連續進料反應混合物之溫度，因此可維持在其中聚合作用所預選的溫度。此種CFSTR普遍地具有至少一個，通常多個外加電源如馬達所驅動的葉輪攪拌器。至少安置一個此類攪拌器以攪拌反應器中所含液體，同時操作在最低填充量，即如10%般低之其體積。

在操作本發明程序時，撓曲度及選擇範圍可藉適當選擇聚合反應條件實現在所製得之聚合物種類以及其製造速率上。

在特定具體實施例中，將反應混合物送入反應器中並將單體進料的溫度提高至500C以引發聚合作用。反應器普遍係由一包含反應混合物之惰性攪拌進料槽進料。雖然不需要，但惰性能普遍可藉惰性氣體如氮、氫或氦沖洗反應器而除去氧。反應器的初填充量達到所需預選值並聚合進料反應混合物至幾近所需固體含量後，普遍將所送入的反應混合物體積調整至一值以維持反應器中此液體之預選量。之後，普遍將不飽和反應產物之液體混合物自反應器抽出以維持此液體混合物在反應器中的預選量。

在特定具體實施例中，持續保持聚合條件以製造所選分子量及所選轉化率之LR聚合物。可操作反應器以便產生如約1重量%般低至如100重量%般高之LR聚合物濃度。反應器的填充量可從可用體積之如10%般低變化至100%般高，並且可藉任何所需裝置，例如液位控制器及離開反應器之

五、發明說明 (23)

轉移線上相關閥或泵浦控制之。

在本發明另一個具體實施例中，提供如上述般製備韌化一硬熱固性樹脂用之液態橡膠組合物的方法，除了不需要含芳族引發劑之外。在此具體實施例中，主要包含單體及溶劑之反應混合物係以熱力方式開啟的。熱開啟係源自許多單體及溶劑之熱不安定性，據此其熱降解驅動聚合反應產物之形成。此具體實施例包括下列步驟：形成一反應混合物，其包含從0.1至99.9重量%之至少一種 C_1 - C_{20} 烷基丙烯酸酯單體及從0.1至99.9重量%之至少一種含芳族溶劑；將此反應混合物送入一反應器中，其中該反應器係保持在200C至400C之反應溫度範圍內；以熱力方式開啟單體之聚合作用；及提供一範圍從1分鐘至1000分鐘之反應滯留時間。

多種方法可提供本發明單相未硬化熱固性組合物。普遍地，根據本發明所製得之LR聚合物係適合利用任何技藝中已知慣用類型之液體混合裝置與未硬化液態熱固性樹脂混合。

為製備韌化剛性熱固性樹脂材料及複合物，LR/熱固性樹脂摻合物中的LR重量百分比為至少1.0重量%，普遍地是至少2.0重量%，更普遍地是至少5.0重量%，且普遍不超過25重量%，更普遍地不超過15重量%，最普遍地是不超過10重量%。

當LR/熱固性樹脂摻合物中熱固性樹脂的重量百分比至少為10.0重量%，普遍地至少為20.0重量%，更普遍地至少為

五、發明說明 (24)

30.0 重量%，且普遍不超過 75 重量%，更普遍地不超過 60 重量%，最普遍地是不超過 50 重量%時，也可製備軟且撓曲熱固性樹脂材料及複合物(與這些前段中所描述的相比)。

許多可用於本發明之商業上可購得之熱固性樹脂包括：酸醇樹脂、烯丙基二乙二醇碳酸酯(allyl diglycol carbonate)樹脂、間苯二甲酸二烯丙酯樹脂、苯二甲酸二烯丙酯樹脂、蜜胺樹脂、蜜胺/酚系樹脂、酚系樹脂、乙烯基酯樹脂；環氧樹脂；不飽和聚酯樹脂；氰丙烯酸酯樹脂；蜜胺-甲醛樹脂；聚胺基甲酸酯樹脂；聚醯亞胺樹脂；聚苯酚樹脂(polyphenol resin)；及其組合。雖然任一這些熱固性樹脂皆可用於製備與本發明 LR 相容之樹脂調配物，但該 LR 普遍上可溶於不飽和聚酯樹脂、乙烯基酯樹脂及環氧樹脂。

實例

製備液態橡膠之通用程序

藉由下列通用程序製備以橡膠丙烯酸丙烯酸酯共聚物為基質之液態橡膠。

藉自由基聚合作用製備用於製備單相未硬化熱固性組合物之液態橡膠。該聚合作用係在一連續流攪拌槽反應器(CFSTR)或栓流管式反應器(PFTR)中進行。聚合反應混合物係利用甲苯及含芳族引發劑 3,4-二甲基-3,4-二苯基丁烷提供液態橡膠聚合物鏈上的非官能芳族末基。

在 CFSTR 程序中，將單體、溶劑及引發劑送入混合容器中，接著抽取之並過濾至 CFSTR。

普遍混合單體、引發劑及溶劑並將其送入經氮氣沖洗之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

年94月7.28日修(更)正替換頁

申請日期	91-6-14
案 號	91113039
類 別	C08L 33/08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 新型名稱	中 文	液態橡膠組合物及其製造方法及用途
	英 文	LIQUID RUBBER COMPOSITION AND ITS PREPARATION PROCESS AND USES
二、發明 創作人	姓 名	愛德華 伊沃特 勒 佛路 EDWARD EWART LA FLEUR
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所	美國賓州荷蘭市霍普路 33 號 33 HOPE ROAD, HOLLAND, PA 18966, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號 100 Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	愛德樂 馬可 S ADLER, MARC S.

五、發明說明(1)

背景

本發明係關於新的韌化熱固性組合物。本發明也關於韌化熱固性組合物之新組合物。本發明也關於製備熱固性組合物用之新韌化劑的方法。本發明也關於包含該新硬化熱固性組合物之複合材料及物件。

許多高等複合材料係用於具有高耐熱性之高性能結構材料中。這些材料可在建築、電子、汽車、電腦、航太及電工業方面找到寬廣用途。許多這些高等複合材料係基於液態樹脂調配物之熱硬化(“熱固”)。這些液態樹脂調配物經常包含多種可用形成剛硬高度交聯之聚合物基體的組份。

不幸地，熟知剛硬高度交聯的聚合物基體是脆的，而且衝擊強度差。過去幾年已發展出多種韌化熱固性材料用之韌化劑。曾將官能硬化劑如小橡膠粒般摻入熱固性材料中。目前，小橡膠粒係藉由硬化前預先將橡膠粒(如核心-外殼聚合物粒子)混入熱固性液態樹脂中，或在硬化熱固性液態調配物時，藉由橡膠微區的形成摻入熱固性材料中。

熱固性結構材料中廣泛使用之最重要的韌化劑種類之一為液態橡膠(“LR”)類。普遍用於韌化熱固性樹脂之LR具有低黏度且易溶於未硬化液態樹脂調配物。硬化(交聯)熱固性樹脂時，LR一般會相分離，形成橡膠微區於該熱固性樹脂之交聯聚合物基體中。這些橡膠微區可幫助韌化此剛硬交聯聚合物基體，同時保持基體的耐熱性及尺寸安定性。各種類型的LR係揭示於Mulhaupt, R., “撓曲度或韌性-熱固性韌化劑之設計”，Chimia 44 (1990), pp.43-52。

五、發明說明(2)

為使熱固性樹脂具有韌性，LR 的重要設計參數為其分子量。雖然隨 LR 分子量的增加一般可改善相分離及韌性，但 LR 與未硬化液態熱固性樹脂間的互容性一般係隨分子量的降低而獲得改善。理想地，LR 可溶(即形成一單相)於未硬化液態熱固性樹脂中，因為單相液態熱固性樹脂調配物的黏度比多相液態熱固性樹脂調配物低。因為多相液體與單相液體相比易呈現複雜的流變行為，可溶熱固性樹脂調配物比不溶、多相液態熱固性樹脂調配物易具有較佳加工特徵。

若非全部，大部分已知韌化熱固性樹脂用之 LR 包含功能基。一般咸信這些官能基對提高相分離橡膠區對交聯聚合物基體之界面黏著力是必要的。藉由 LR 之官能基與可交聯聚合物樹脂之官能基間的共價化學鍵結經常可提高此界面黏著力。LR 的官能基經常係位於聚合物鏈末端，表示為“末端官能”或“官能末端的”的 LR。

商業上可購得之官能末端的 LR 包括丁二烯與丙烯腈單體之羧基末端共聚物，亦稱為“CTBN”樹脂；及丁二烯與丙烯腈單體之胺基末端共聚物，亦稱為“ATBN”樹脂。末端經乙烯基及環氧基官能化之類似共聚物分別為“VTBN”及“ETBN”。已知這些 LR 的羧基及胺官能基可提高其在未硬化環氧樹脂中的可溶性。而且，硬化期間，其末端官能基易增加橡膠微區中聚合物鏈的分子量，其也易改善衝擊強度。

在環氧基及不飽和聚酯等兩種常見的熱固性樹脂中，已證明環氧樹脂易被低量液態羧基末端的丁二烯丙烯腈共聚

五、發明說明 (8)

依照熱力學原理，在此所用“相分離”一詞相當於具有兩或多個不同相之物質。

“xC”一詞相當於單位為攝氏溫度之溫度x，其中x為一數字。

在此所用“份數”一詞意指“重量份數”。除非另外陳述，“總重量份數”不需要加總至100。

在此所用“重量%”一詞意指“每100份之重量份數”。

在此所用“烷基”一詞相當於線性、分枝及環狀飽和烴化學基。

“C_N烷基”一詞相當於包含N個碳原子之飽和烷基，其中N為一數字。

在此所用“(甲基)丙烯酸酯”一詞相當於“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”。

在此所用“分子量”一詞係相當於重量平均分子量。

在此所用“道耳吞(dalton)”及“克/莫耳”等詞相當於“每莫耳之克數”。

在此所揭示之所有範圍皆包含在內且可合併。

在此所揭示之本發明係部分關於新的液態橡膠與未硬化熱固性樹脂之可溶摻合組合物的發展。頃發現新的液態橡膠與未硬化熱固性樹脂之可溶摻合組合物可提供較佳黏度特徵以改善橡膠改良劑熱固性樹脂之加工性。這些新的可溶摻合組合物也可提供較佳韌化，形成具最低熱及尺寸安定性降低量之熱固性複合材料。

本發明液態橡膠係由可撓曲聚合物鏈組成的，其中該可撓曲聚合物鏈具有至少一個非官能芳族末端基。雖然藉由

五、發明說明 (25)

玻璃容器中。沖洗後，除去混合物中的氣體並將其保持在氮氣氛圍中。然後以12克/分鐘的速率抽取混合物使其通過一系列過濾器，進入600毫升CFSTR中，單體於其中進行共聚合，產生液態橡膠聚合產物。反應條件係如下：溫度：260-300C；壓力：300-800 psi；反應物流速：10-15克/分鐘；在反應器內的滯留時間：40-60分鐘。單體至聚合物的轉化率普遍為92-95重量%。可藉真空脫揮發份作用除去剩餘單體及溶劑。

液態橡膠聚合物也可在PFTR中藉由高溫及高壓合成得到。PFTR是內徑為1.1釐米之4米×1.5釐米的圓柱形不銹鋼管。該管形成變壓器的副線圈，結果可以誘導方式供應熱。程序變數為：流速(2-5毫升/分鐘)、壓力(3500 psi)、溫度(300C)、引發劑濃度(以單體重量計為2-4%)。所用引發劑為：3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷或2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷。反應混合物中單體的濃度以溶劑甲苯計至少為10重量%。

利用下列ASTM試驗評估硬熱固性測試面板的機械性質：

性質：	ASTM試驗
Kic(破裂韌度)及Gic(破裂能量)	D 5045-96
抗張模數	D 638
撓曲模數	D 790
荷重下撓曲溫度(HDT)	D 648

實例1

在甲苯溶劑(總進料濃度中48重量%為溶劑)中利用上面所

五、發明說明 (26)

列CFSTR聚合程序製備一液態橡膠聚合物，其具有非官能芳族末端基且丁二烯/3-甲基丙烯氧丙基-三甲氧基矽烷/丙烯醯胺鏈單位之重量比為93/5/2。含芳族聚合引發劑，3,4-二甲基-3,4-二苯基丁烷的使用濃度以單體重量計為4%。所得液態橡膠的分子量為1,347道耳吞，聚合度分佈性為2.3。

760克雙酚-A環氧基質的乙烯基酯熱固性樹脂，DERAKANE 411-C-50 (Dow化學公司)與40克此實例之液態橡膠混合。此乙烯基酯樹脂混合物與液態橡膠(以總量計為5重量%之液態橡膠)的混合物是透明的，指示已製得一單相未硬化熱固性組合物。

利用1.7%非發泡環氧化物觸媒，Trigonox 239A (Akzo Nobel)及0.4%還原劑、環己烷甲酸鈷(6% Co及53%礦油精)(Alfa Aesar)硬化該單相未硬化熱固性組合物。將未硬化單相混合物送入樹脂鍋中並以乾氮氣噴15分鐘。15分鐘結束後，將樹脂置於真空下(635釐米Hg)並去氣15分鐘。然後將促進劑，環己烷甲酸鈷加入樹脂中，接著激烈攪拌以產生一均勻混合物。接著將引發劑，Trigonox 239A加入此混合物中。

接著此液體混合物進行去氣15分鐘以除去所含任何混合程序所造成的氣泡。硬化之前，將密閉鋁金屬面板模型抽真空至635釐米Hg之壓力。藉由50 psi背壓的幫助將已去氣之混合物注入模型中。接著在室溫下硬化樹脂至少12小時並在送風型烘箱中125C下後硬化1小時。硬化後，將已硬固化熱固性樹脂之固體面板自模型移出並裁成測試片，依照

五、發明說明 (27)

上述ASTM標準測試程序進行評估。硬固體面板的物理及機械性質係列於表I中。

實例 2

重複實例1，除了將液態橡膠的量以總量計從5重量%增加至10重量%之外。所得未硬化熱固性樹脂組合物是透明的，指示已製得一單相未硬化熱固性組合物。依照實例1硬化及測試面板。硬固體面板的物理及機械性質係列於表I中。

實例 3

依照實例1之程序製造具有聚(丁二烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯醯胺=94/5/1重量比)組合物的液態橡膠，除了甲苯濃度係包含31.6重量%之反應混合物及含芳族引發劑的量以總單體計為2重量%之外。因此所獲得之液態橡膠的分子量為1481道耳吞，聚合度分佈性為1.7。

此液態橡膠(以總量計為10重量%)溶於DERAKANE 411-C-50之摻合物是透明的(單相)。依照實例1硬化及測試面板。硬固體面板的物理及機械性質係列於表I中。

對照實例

依照實例3之程序製造具有(丁二烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯醯胺=94/5/1重量比)組合物的液態橡膠，除了使用含非芳族引發劑(二-第三丁基環氧化物)代替含芳族引發劑之外。因此所獲得之液態橡膠的分子量為1826道耳吞，聚合度分佈性為1.8。

此液態橡膠(10重量%)溶於DERAKANE 411-C-50之摻合

五、發明說明 (28)

物是不透明的(相分離, 非單相)。依照實例1硬化及測試面板。硬固體面板的物理及機械性質係列於表I中。

實例4

依照實例3之程序製造具有聚(BA=100)組合物的液態橡膠(在此, 無使用任何共單體)。因此所獲得之液態橡膠的分子量為1234道耳吞, 聚合度分佈性為2.3。

此液態橡膠(以總量計為10重量%)溶於DERAKANE 411-C-50之摻合物是透明的(單相)。依照實例1硬化及測試面板。硬固體面板的物理及機械性質係列於表I中。

實例5

藉由上面所列之栓流管式溶液聚合程序在甲苯溶液中(總進料濃度中48重量%是溶劑)製造具有聚(丁二烯/3-甲基丙烯氧丙基-三甲氧基矽烷/丙烯醯胺=93/5/2重量比)組合物的液態橡膠。含芳族聚合引發劑, 3,4-二甲基-3,4-二苯基丁烷的用量以單體總重量計為4重量%。所得液態橡膠的分子量為2,009道耳吞, 聚合度分佈性為3.6。

此液態橡膠(以總量計為7.5重量%)溶於雙酚-A環氧基質的乙烯基酯熱固性樹脂(DERAKANE 411-400, Dow化學公司)之摻合物是透明的(單相)。依照實例1硬化及測試面板。硬固體面板的物理及機械性質係列於表I中。

實例6

重複實例5, 除了將液態橡膠量以總量計從7.5重量%增加至20重量%之外。所得未硬化熱固性樹脂組合物是透明的, 指示已製得一單相未硬化熱固性組合物。依照實例1硬

五、發明說明 (29)

化及測試面板。硬固體面板的物理及機械性質係列於表I中。

實例7

依照實例3之聚合程序製造具有聚(丁二烯/甲基丙烯酸甲酯/3-甲基丙烯氧丙基-三甲氧基矽烷/丙烯醯胺=47/47/5/1重量比)組合物之液態橡膠。因此所獲得之液態橡膠的分子量為1069道耳吞，聚合度分佈性為1.4。

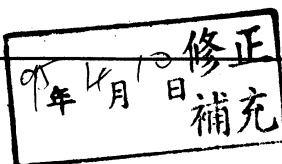
此液態橡膠(以總量計為10重量%)溶於不飽和聚酯型樹脂之摻合物是透明的(單相)。依照實例1製備一種樹脂混合物並使其硬化成測試面板，其中該樹脂混合物包含液態橡膠韌化劑、不飽和間苯二甲酸基質之苯乙烯化型聚酯熱固性樹脂、AROPOL 7334-T15 (ASHLAND化學公司)、1.70%過氧化物觸媒、Lupersol DDM 9 (甲乙基酮過氧化物(MEK))(Akzo Nobel)、0.4%還原劑、環己烷甲酸鈷(6%Co及53%礦油精)(Alfa Aesar)及0.2%二乙基苯胺。硬固體面板的物理及機械性質係列於表I中。

四、中文發明摘要(發明之名稱：液態橡膠組合物及其製造方法及用途)

本案係藉至少一個非官能芳族末基加成至一般不溶於液態熱固性樹脂之液態橡膠組合物的聚合物鏈中使該等液態橡膠變為可溶。本案也提供製備該等新液態橡膠組合物及可溶橡膠/樹脂摻合物之方法。而且，硬化熱固性樹脂時，包括硬化不飽和聚酯熱固性樹脂時，這些新液態橡膠組合物可經控制相分離成橡膠微區(microdomain)。發現所得新複合材料可改善硬熱固性樹脂之破裂韌性，同時保持尺寸及耐熱性。

LIQUID RUBBER COMPOSITION AND ITS
英文發明摘要(發明之名稱：PREPARATION PROCESS AND USES)

Liquid rubbers that are ordinarily immiscible in liquid thermoset resins can be made miscible by the addition of at least one non-functional aromatic end-group to the polymer chains of such liquid rubber compositions. Processes for preparing such new liquid rubber compositions and miscible rubber/resin blends are also provided. In addition, these new liquid rubber compositions can be controlled to phase separate into rubbery microdomains upon curing of thermoset resins, including unsaturated polyester thermoset resins. The resulting new composite materials are found to improve the fracture toughness of cured thermoset resins while maintaining dimensional and heat resistance.



第 91113039 號專利申請案

申請專利範圍修正本

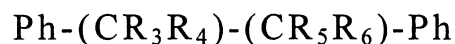
(95 年 4 月 10 日)

1. 一種製備硬化熱固性樹脂用之液態橡膠組合物之方法，其中該液態橡膠組合物的特徵為可溶於未硬化態之該熱固性樹脂，但不可溶於已硬化態之該熱固性樹脂，該液態橡膠組合物包含聚合物鏈，其中該聚合物鏈具有至少一個非官能芳族末端基，其重量平均分子量為 1,000 克／莫耳至 3,000 克／莫耳且玻璃轉移溫度係低於 25C，該方法包括下列步驟：

(a) 形成反應混合物，該反應混合物包含：

(i) 至少一種丙烯酸 C_1 - C_{20} 烷酯單體，其佔反應混合物之 1.0 至 99.999 重量%；及

(ii) 至少一種含芳族之引發劑，其佔反應混合物之 0.001 至 20 重量%，其中該含芳族之引發劑係選自由具有下列通式結構之經烷基取代之二苯基化合物所組成之群：



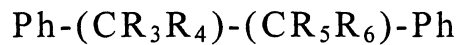
其中 Ph 獨立地為苯基，及 R_3 、 R_4 、 R_5 與 R_6 各代表氫或烷基， R_3 、 R_4 、 R_5 與 R_6 中至少二個為烷基，及該苯基係未經取代或包含烷基取代基；

(b) 將反應混合物送入反應器中，其中該反應器係保持在 200C 至 300C 之反應溫度下；

- (c) 以該含芳族引發劑引發該單體之聚合作用，以形成含有該聚合物鏈之反應產物；及
- (d) 提供足以形成聚合物鏈之反應滯留時間。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應混合物包含至少 10 重量%之丙烯酸 C_1 至 C_{20} 烷酯單體。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應混合物包含至少 0.05 重量%之至少一種芳族烴自由基引發劑。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應混合物另包含至少 0.1 重量%之至少一種含芳族溶劑。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括利用至少一種下列試劑終止該聚合物鏈之聚合作用的步驟：一或多個含芳族之引發劑分子之殘基；含芳族之鏈轉移劑；含芳族之終止劑；及鏈耦合劑。
6. 一種製備硬化熱固性樹脂用之液態橡膠組合物之方法，其中該液態橡膠組合物的特徵為可溶於未硬化態之該熱固性樹脂，但不可溶於已硬化態之該熱固性樹脂，該液態橡膠組合物包含聚合物鏈，其中該聚合物鏈具有至少一個非官能芳族末端基，其重量平均分子量為 1,000 克／莫耳至 3,000 克／莫耳且玻璃轉移溫度係低於 25C，該方法包括下列步驟：
- (a) 形成反應混合物，該反應混合物包含：
- (i) 至少一種丙烯酸 C_1 - C_{20} 烷酯單體，其佔反應混合物之 1 至 99.999 重量%；及

- (ii) 至少一種含芳族之溶劑，其佔反應混合物之
0.001 至 99 重量%；
- (b) 將反應混合物送入反應器中，其中該反應器係保持在
自 200C 至 400C 之反應溫度範圍內；
- (c) 以熱力方式引發該單體之聚合作用，以形成含該聚合
物鏈之反應產物；及
- (d) 提供足以形成聚合物鏈之反應滯留時間。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該反應混合物包含
至少 10 重量%之丙烯酸 C₁ 至 C₈ 烷酯單體。
8. 一種製備單相未硬化熱固性組合物之方法，該方法包括
混合下列化合物之步驟：
- (a) 至少一種未硬化熱固性樹脂；及
- (b) 至少一種液態橡膠，該液態橡膠包含具有至少一個非
官能芳族末端基之聚合物鏈，該聚合物鏈的重量平均
分子量至少為 1,000 克／莫耳至 3,000 克／莫耳，且
該聚合物鏈的特徵為具有低於 25C 之玻璃轉移溫
度；其中，該液態橡膠係如下述製備：
- 形成包含下列成分之反應混合物：
- (i) 至少一種丙烯酸 C₁-C₂₀ 烷酯單體，其佔反應混合
物之 1.0 至 99.999 重量%；及
- (ii) 至少一種含芳族之引發劑，其佔反應混合物之
0.001 至 20 重量%，其中該含芳族之引發劑係選
自由具有下列通式結構之經烷基取代之二苯基

化合物所組成之群：



[式中，Ph 獨立地為苯基，及 R_3 、 R_4 、 R_5 與 R_6 各代表氫或烷基， R_3 、 R_4 、 R_5 與 R_6 中至少二個為烷基，及該苯基係未經取代或包含烷基取代基]；

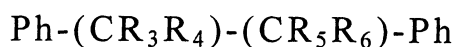
然後於該含芳族之引發劑存在下，於 200C 至 400C 之反應溫度聚合該單體，而形成該液態橡膠。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該至少一種未硬化熱固性樹脂包含至少一種下列樹脂：環氧基質之樹脂、乙烯基酯基質之樹脂及不飽和聚酯基質之樹脂。
10. 一種單相未硬化熱固性組合物，其包含
 - (a) 至少一種未硬化熱固性樹脂；及
 - (b) 至少一種液態橡膠，其包含具有低於 25C 之玻璃轉移溫度之聚合物鏈，該聚合物鏈具有至少一個非官能芳族末端基，該聚合物鏈的重量平均分子量為 1,000 克／莫耳至 3,000 克／莫耳；

其中，該液態橡膠係製備自包含下列成分之反應混合物：

 - (i) 至少一種丙烯酸 C_1 - C_{20} 烷酯單體，其佔反應混合物之 1.0 至 99.999 重量%；及
 - (ii) 至少一種含芳族之引發劑，其佔反應混合物之 0.001 至 20 重量%，其中該含芳族之引發劑係選自由具有下列通式結構之經烷基取代之二苯基化合物

所組成之群：



[式中，Ph 獨立地為苯基，及 R_3 、 R_4 、 R_5 與 R_6 各代表氫或烷基， R_3 、 R_4 、 R_5 與 R_6 中至少二個為烷基，及該苯基係未經取代或包含烷基取代基]。

11. 如申請專利範圍第 10 項之熱固性組合物，其中該聚合物鏈包含至少 20 重量%之丙烯酸 C_1 至 C_{20} 烷酯單體。
12. 如申請專利範圍第 10 項之熱固性組合物，其中該非官能芳族末端基係由至少一種下列方式獲得：至少一含芳族自由基引發劑分子之殘基形成於該聚合物鏈上；鏈轉移該聚合物鏈至含芳族之分子；及該聚合物鏈與該含芳族之分子進行後反應。
13. 如申請專利範圍第 10 項之熱固性組合物，其中該熱固性樹脂包含：酸醇樹脂、烯丙基二乙二醇碳酸酯(allyl diglycol carbonate)樹脂、間苯二甲酸二烯丙酯樹脂、苯二甲酸二烯丙酯樹脂、蜜胺樹脂、蜜胺／酚系樹脂、酚系樹脂、乙烯基酯樹脂、環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、氰丙烯酸酯樹脂、蜜胺-甲醛樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、及聚苯酚樹脂(polyphenol resin)。
14. 一種硬化熱固性樹脂用之聚合組合物，該聚合組合物包含：

具有玻璃轉移溫度低於 25C 之聚合物鏈，該聚合物鏈包含至少一個非官能芳族末端基，該聚合物鏈的重量

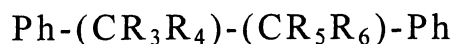
平均分子量為 1,000 克／莫耳至 3,000 克／莫耳；

其中該聚合組合物可溶於未硬化態之該熱固性樹脂，但不可溶於已硬化態之該熱固性樹脂；以及

其中，該聚合組合物係製備自包下列成分之反應混合物：

(i) 至少一種丙烯酸 C_1-C_{20} 烷酯單體，其佔反應混合物之 1.0 至 99.999 重量%；及

(ii) 至少一種含芳族之引發劑，其佔反應混合物之 0.001 至 20 重量%，其中該含芳族之引發劑係選自由具有下列通式結構之經烷基取代之二苯基化合物所組成之群：



[式中，Ph 獨立地為苯基，及 R_3 、 R_4 、 R_5 與 R_6 各代表氫或烷基， R_3 、 R_4 、 R_5 與 R_6 中至少二個為烷基，及該苯基係未經取代或包含烷基取代基]。

15. 如申請專利範圍第 14 項之聚合組合物，其中該聚合物鏈包含至少 20 重量%之衍生自一或多種丙烯酸 C_1-C_{20} 烷酯單體之聚合單位，其中該聚合物鏈之特徵在於玻璃轉移溫度低於 10C。

16. 如申請專利範圍第 15 項之聚合組合物，其中聚合物鏈進一步包含自 0.1 至 15 重量%之熱固性樹脂硬化時可進行交聯之聚合單位。

17. 一種複合材料，其包含：

a) 至少一種硬熱固性樹脂基體；及

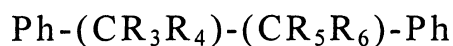
b) 分散在該基體中之橡膠區，該橡膠區包含：

玻璃轉移溫度低於25℃且具有至少一個非官能芳族末端基之聚合物鏈，該聚合物鏈的重量平均分子量為1,000克／莫耳至3,000克／莫耳；

其中，該聚合物鏈係來自液態橡膠組合物，該液態橡膠組合物係製備自包含下列成分之反應混合物：

(i) 至少一種丙烯酸C₁-C₂₀烷酯單體，其佔反應混合物之1.0至99.999重量%；及

(ii) 至少一種含芳族之引發劑，其佔反應混合物之0.001至20重量%，其中該含芳族之引發劑係選自由具有下列通式結構之經烷基取代之二苯基化合物所組成之群：



[式中，Ph獨立地為苯基，及R₃、R₄、R₅與R₆各代表氫或烷基，R₃、R₄、R₅與R₆中至少二個為烷基，及該苯基係未經取代或包含烷基取代基]。