

公 告 本

申請日期	86.2.19.
案 號	86101980
類 別	C09K 19/38, C08G 69/64, 63/685

A4
C4

450991

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製造含氫醌向溫性液晶聚合物之改良方法
	英 文	IMPROVED METHOD OF MAKING THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS CONTAINING HYDROQUINONE
二、發明 人	姓 名	1. 巧里 李 2. 文生 J. 普維諾 3. H. 克里 林斯迪三世
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國紐澤西州芬木市索恩廣場3號 2. 美國紐澤西州克里頓市班諾考特街34號 3. 美國紐澤西州克林頓市麥希吉路19號
	代 表 人 姓 名	伊 . 吉 . 賽桑

450991

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1996.3.22 案號：08/620,780，☐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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明通常係關於向溫性液晶聚合物，更尤指含衍生自氫醌及異酞酸之單體單元之向溫性液晶聚合物。

發明背景

向溫性液晶聚合物於該技藝中是有名的。由於其熱安定性，耐化學性及熔融黏度曲線，該聚合物具優良性質，使其被用於製造強力纖維，模製零件及其它成形物件。

氫醌是一種用於液晶聚合物之理想單體，由於其幾何，使得氫醌適以作為含聚酯單元之聚合物中固定直鏈芳香鏈之單體單元。相較於用以製造向溫性液晶聚合物之許多單體，氫醌亦較廉價。在由於揮發性使得能夠形成氫醌二乙酸酯的環境下，使用氫醌合成液晶聚合物存在一個問題。氫醌二乙酸酯能夠從聚合反應蒸發，甚至少量之單體損耗能夠位移反應之化學計量並顯著降低聚合物之分子量。此問題頃於他處被察覺；通常解決此問題頃使用過量氫醌補償從反應器蒸發之氫醌(見例如美國專利第4,370,466號及第4,487,916號)。

異酞酸亦頃用以作為無數向溫性液晶聚合物之單體，其中一些亦包括氫醌。實例包括氫醌，異酞酸及4-羥苯甲酸之有名聚合物；6-羥基-2-萘甲酸，4-羥苯甲酸，異酞酸，對酞酸及氫醌之聚合物(美國專利第4,522,974號)；4-羥苯甲酸，2,6-伸萘二羧酸，N-乙醯基-4-胺苯酚，氫醌及異酞酸之聚合物(美國專利第4,355,132號)；4-羥苯甲酸，2,6-伸苯二羧酸，氫醌及異酞酸之聚合物(美國專利第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

康

五、發明說明(2)

4,083,829號)；2,6-伸萆二羧酸，對酞酸，異酞酸及氫醌之聚合物(美國專利第4,181,792號)；及4-羥苯甲酸，異酞酸，對酞酸及氫醌之聚合物(美國專利第3,637,595號)。迄今似乎尚未發現含少量異酞酸作為與氫醌共單體之聚合物比無異酞酸之對應聚合物更易於高分子量合成。

發明摘要

含衍生自氫醌之單體單元之向溫性液晶聚合物能夠更易於製成高分子量，倘若在熔體聚合物反應中亦包括異酞酸作為單體時。因此，當向溫性液晶聚合物係在乙酸酐存在下，於足以誘發聚合反應之溫度，縮合4-羥苯甲酸，氫醌，選用之其它芳香族二醇及一種或多種芳香族二酸製成時，聚合物能夠易於製成高分子量，倘若當使用化學計量比例之反應物時包括約0.5莫耳%至約10莫耳%異酞酸作為共單體時。“化學計量比例”表示供料至聚合反應之單體中羥基數及羧基數基本上相同，所以單體完全反應產生一高分子量聚合物。添加過量氫醌補償經由氫醌二乙酸酯蒸發之氫醌損耗並不需，且達成高分子量而不需過量氫醌。於此改良聚合方法中所使用與異酞酸一起製造高分子量聚合物之芳香族二酸包括2,6-伸萆二羧酸，對酞酸，4,4'-聯苯二羧酸及其混合物。可以使用作為共單體之芳香族二醇包括2,6-二羥萆，4,4'-聯苯酚及其混合物。

改良處包括使用量約0.5莫耳%至約10莫耳%之異酞酸作為共單體，其亦使得更容易在高溫於乙酸酐存在下以縮合單體合成高分子量向溫性液晶聚(酯醯胺)，其中該單體為

五、發明說明(3)

4-羥苯甲酸，氫醌，選用之其它芳香族二醇，如上所述，一種或多種如上所述之芳香族二酸，及一種或多種僅可以選自以下各物之芳香族胺：4-胺苯酚，1,4-伸苯二胺，4-胺苯甲酸，這些化合物之N-烷基衍生物，其中該烷基為甲基，乙基，n-丙基，n-丁基或這些烷基之混合物，或任何上述芳香族胺單體之N-鹵基衍生物。

該方法改良處對於製造向溫性液晶聚(酯鹵胺)尤其有用，其以結合單體I，II，III，IV，V，VI，及選用之VII，在將導致單體縮合成一種固有黏度至少約2 dl/g，至少約3 dl/g較佳之條件下，並在乙酸存在下加熱並攪拌該單體，該聚合物之固有黏度係在25°C於等體積五氟苯酚及六氟異丙醇之混合物中，以0.1%溶液重量/體積基準測量。單體結構如下：

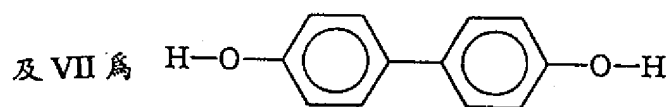
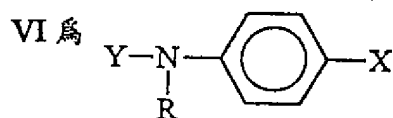
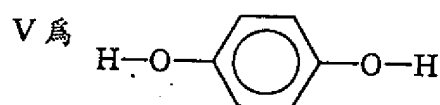
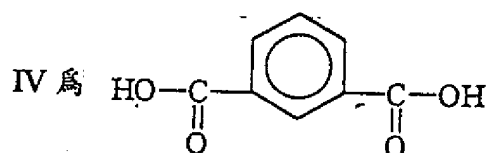
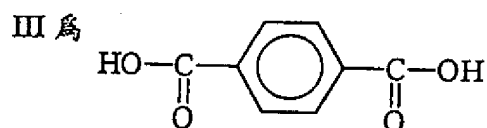
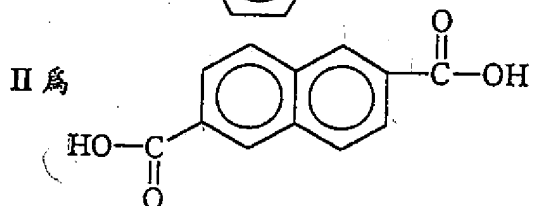
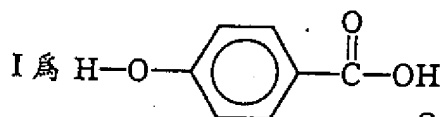
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(4)

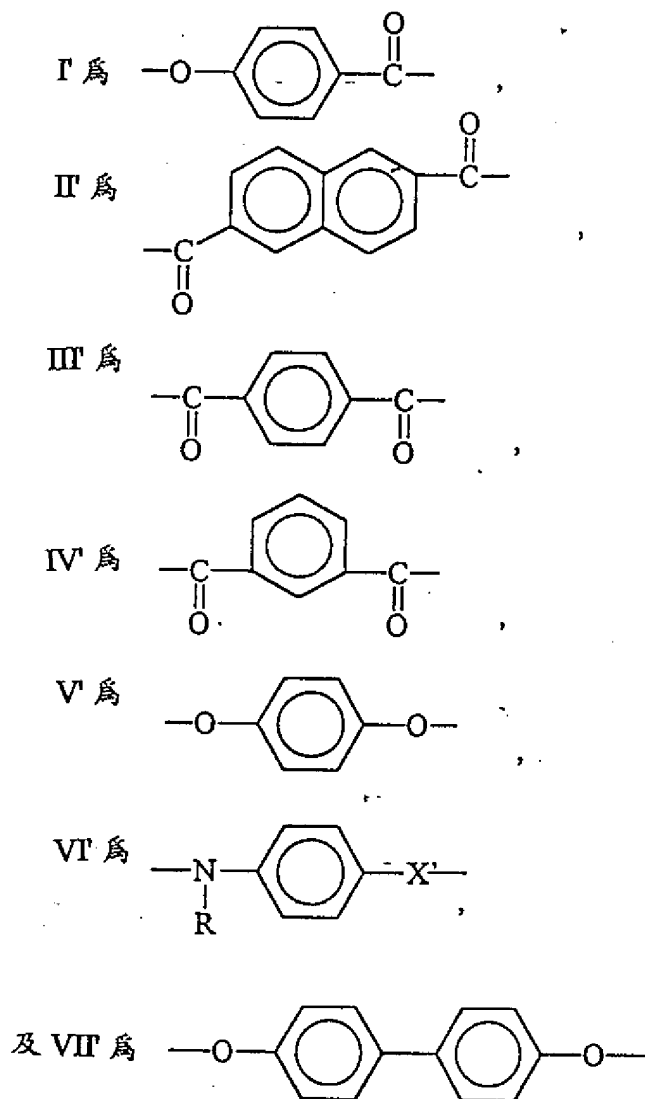


在單體 VI 中，X 僅可以選自 $\text{NY}'\text{R}'$ ， $\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ， OH 及其混合物。Y 及 Y' 係獨立選自 H， $\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 及其混合物。R 及 R' 係相似或相異且獨立選自 H，具 1 至 4 個碳原子之烷基，具 1 至 4 個碳原子之氟烷基，苯基及其混合物。單體 I-VII 以莫耳基準之濃度為約 20% 至約 70% I，約 5% 至約 35% II，約 2% 至約 20% III，約 0.5% 至約 10% IV，約 5% 至約 35%

五、發明說明(5)

V，約2%至約25%單體VI，及0至約15%單體VII。該單體基本上係以化學計量比例結合，所以產生高分子量之聚合物。

從單體I，II，III，IV，V，VI及VII產生之聚合物亦是新穎的，且包括這些單體之殘基(I'，II'，III'，IV'，V'，VI'及VII'，如下所示)：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(6)

單體 VI' 中之 X' 能夠是 NR'，C=O，O 或其混合物。R 及 R' 係相似或相異且獨立選自 H，具 1 至 4 個碳原子之烷基，具 1 至 4 個碳原子之氟烷基，苯基及其混合物。

該液晶聚(酯醯胺)以莫耳為基準基本上包括約 20% 至約 70% 單體重複單元 I'，約 5% 至約 35% 單體重複單元 II'，約 2% 至約 20% 單體重複單元 III'，約 0.5% 至約 10% 單體重複單元 IV'，約 5% 至約 35% 單體重複單元 V'，約 2% 至約 25% 單體重複單元 VI'，及 0 至約 15% 單體重複單元 VII'。

發明詳述

當異酞酸亦包括於聚合反應中作為共單體時，聚合反應，其中氫醌為一單體且反應物(包括異酞酸)係以化學計量比例存在，更容易產生高分子量液晶聚合物且更具再製力。倘若不存在異酞酸，在芳香族二酸或芳香族二醇經調整至補償異酞酸之缺乏後，對應聚合物之合成常產生低分子量聚合物或根本無聚合物。高分子量聚合物能夠無酞酸便得到，但相較於使用異酞酸之方法，但得到之高分子量再製力較低，或者以商業規模而言該方法提高聚合物之成本。

例如，一具可用分子量之聚合物常常係以使用化學計量比例之反應物，長時間且/或在真空高溫下加熱該聚合反應(例如在 360°C 加熱 1 小時以上)達成，以得到較佳之聚(酯醯胺)。此方法經常產生聚合物，但分子量從一批至另一批顯著改變，尤指存在大量氫醌時。另一種用以得到高分子量聚合物之方法係在聚合反應中使用過量氫醌(例如高於化學

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(7)

計量之量約5-10%)。(見美國專利第4,370,466號及第4,487,916號)。此緩和分子量問題，但於商業尺度上並非實務，因為該過量氫醌必需回收且再循環。使用大量過量乙酸酐(例如超過約20%)常常亦改良該分子量，但再次並非商業實務。

存在異酞酸產生適當分子量或使用化學計量之反應物時間較短，其反應機構是未知的，本發明之範圍不應該被解釋為取決於任何特殊反應機構。

於基於氫醌合成液晶聚合物中使用異酞酸在熔體酸解聚合反應中是最有利的，於該反應中該非乙醯化單體係在乙酸酐存在下混合，並攪拌加熱至足以誘發聚合反應之高溫。乙酸係以副產物般產生。反應終點之溫度通常為約280°C至約380°C，得到之聚合物為熔融態。該聚合反應典型上係在高溫真空下加熱該熔融聚合物完成，結果殘餘乙酸被移除且分子量提高。當芳香族胺亦用以作為單體時，通常乙酸酐之用量係將全部羥基及任何自由態(即未乙醯化)胺基乙醯化所需之量。常使用稍過量(典型上約2-3%)乙酸酐，但不需大量。當合成聚(酯醯胺)時，乙醯化胺可以使用作為具自由態酚之單體。尤其4-胺苯酚是不安定的，通常於聚合反應中係使用N-乙醯基-4-胺苯酚。在異酞酸存在下，聚合反應以再製方式進行至高分子量。異酞酸之用量係介於約0.5莫耳%至約10莫耳%之間，較佳介於約1莫耳%至約5莫耳%之間，以全部單體之莫耳%表示。

異酞酸亦可以有利地用於其它產生向溫性液晶聚合物之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(8)

熔體聚合反應。例如，熔體聚合反應中單體之羥基能夠在先前步驟中以芳香族酸及二酸乙醯化，就其而論，該熔體聚合反應包括乙醯化酚之反應，如氫醌二乙酸酯，4-乙醯苯甲酸等。否則，反應係類似乙酸酐存在下非乙醯化單體之反應。

可以有利地與異酞酸聚合至高分子量之較佳單體結合物包括4-羥苯甲酸，4,4'-聯苯酚，或二者皆包括於該聚合方法之單體中。4,4'-聯苯酚及對酞酸二者，與4-羥苯甲酸，2,6-伸萆二羧酸，氫醌及約0.5%至約10%異酞酸係一尤其較佳具體實施例。

當此方法係用以製造聚(酯醯胺)時，形成醯胺之芳香族單體能夠是以下之一或更多：4-胺苯酚，4-胺苯甲酸，1,4-伸萆二胺，這些單體之N-甲基衍生物，或這些單體之N-乙醯基衍生物，包括N-甲基單體。較佳之聚(酯醯胺)係以4-羥苯甲酸，2,6-伸萆二羧酸，氫醌，及一種或多種上述形成醯胺之單體，與異酞酸之聚合反應製成。最好該聚合反應亦包括4,4'-聯苯酚，對酞酸或二者。對酞酸係一尤其較佳之單體。因此，4-羥苯甲酸，2,6-伸萆二羧酸，對酞酸，氫醌，一含胺單體(例如4-胺苯酚，經常為N-乙醯基-4-胺苯酚)及約0.5%至約10%異酞酸之聚合反應係使用此改良方法之較佳聚合反應。

本方法對於從4-羥苯甲酸(單體I)，2,6-伸萆二羧酸(II)，對酞酸(III)，異酞酸(IV)，氫醌(V)，具發明摘要中所述結構VI之芳香族胺單體，及選用之4,4'-聯苯酚製造

五、發明說明(9)

高分子量聚(酯醯胺)尤其有用。

在較佳具體實施例中，係以下列量稱取單體，以莫耳%為基準：單體I約20%至約65%；II約10%至約30%；III約2%至約15%；IV約1%至約5%；V約10%至約30%；VI約3%至約20%；VII 0至約10%。在非常較佳之具體實施例中，係如下以莫耳%為基準稱取單體：I約40%至約65%；II約10%至約20%；III約2%至約15%；IV約1%至約5%；V約10%至約20%；VI約3%至約15%；單體VII不存在。在最佳之具體實施例中，以如下以莫耳%為基準稱取單體：I約60%；II約125%；III約5%；IV約2.5%；V約15%；VI約5%。

在這些具體實施例中，單體VI較佳為4-胺苯酚，其係以N-乙醯基-4-胺苯酚稱取於反應器。在所有具體實施例中，4,4'-聯苯酚係選用且能夠刪除。該單體係以熔體酸解聚合方法聚合，於其中係將非乙醯化單體在乙酸酐存在下加熱。或者，單體能夠在第一步驟中乙醯化，然後能夠將該乙醯化單體在第二步驟中於熔融態以熔體酸解方法聚合。單體在乙酸酐存在下反應較佳。

在其它例中，係將單體攪拌加熱至乙醯化酚或胺基與羧酸基反應之充分高溫，以形成醯胺或酯鍵結，並形成副產物乙酸。持續在充分高溫加熱及攪拌充分長之時間，聚合物形成固有黏度(I.V.)為至少約2 dl/g，至少約3 dl/g較佳，至少約5 dl/g最佳，該I.V.係在25°C以等體積五氟苯酚及六氟異丙醇之混合物中之0.1%聚合物溶液(wt/vol)測量。典型上，聚合反應係在高溫完成，該聚合物在約280°C至約380

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

°C溫度範圍內為熔融態，約320°C至約380°C間較佳。聚合物通常係在真空下以熔融態加熱達約1小時，惟時間係取決於如溫度，真空及攪拌速度之變數。

此聚合反應之產物亦是新穎的，其包括4-羥苯甲酸(I')，2,6-仲苯二羧酸(II')，對酞酸(III')，異酞酸(IV')，氫醌(V')，形成醯胺之單體(VI')(於發明摘要中說明)，及選用之4,4'-聯苯酚(VII')等殘基之單體單元。該聚合物通常係以上述之熔體酸解聚合方法製成。亦可以以其它涉及單體衍生物之其它聚合路徑製成，雖然這些其它聚合路徑較不佳。一個實例為界面聚合反應，其中該羧酸單體之酸氯化物衍生物係與自由態酚及胺反應。一替代方法包括羧酸之苯基酯類(例如對酞酸二苯酯)與自由態胺及酚之反應，形成副產物酚，其係以蒸餾移除。單體量係與上述對應單體之量。

本發明之液晶聚合物係用於製造成形物件，如纖維，薄膜(例如擠壓薄張或薄膜)及模製物件。其對於製造需要高熱扭曲溫度之成形物件尤其有用。在共懸之美國專利第08/545,547及08/545,076號中，發現這些無異酞酸單體單元(即含單體單元I'，II'，III'，V'，VI'及選用VII'之聚合物)以ASTM法D648在264 psi測量，具意外之高熱扭曲溫度(HDT)，相較於微差掃描熱量計測量之晶體熔融溫度(Tm)。希望在Tm及HDT之間存在小差異，因為能夠製造一種成形物件，其抵抗由於高HDT之熱變形，而無由於成形該聚合物所需較低溫度導致之分解。其以比較30%玻璃填

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(11)

充組合物T_m及HDT間之差異與具類似組合物之其它玻璃填充液晶聚合物之相同差異能夠看到。含單體單元I', II', III', V', VI'及選用VII'且不含異酞酸鹽單體單元之聚合物之T_m-HDT通常低於約45°C。含異酞酸鹽但不含對酞酸鹽單體單元之類似聚合物其T_m及HDT間具遠較大之擴展(通常大於約70°C)。

本發明之聚合物含異酞酸鹽及對酞酸鹽單體單元，通常較容易製造，但相較於熔點其HDT依然高，尤指在較佳具體實施例中(例如實例1-5之聚合物範圍為40°-69°，較佳實例4及5則為40°及42°)。因此能夠根據所需之HDT及熔融溫度選擇單體組合物，且將易於製造，因為在合成中亦包括異酞酸。4,4'-聯苯酚係用於本發明之選用單體，因為當需要時其能夠用以降低聚合物之熔融溫度，而保持相較於熔融溫度之較高HDT。

當製造射模組合物時，本發明之聚合物通常摻含量達約70重量%之填充劑及其它添加劑以達到最佳性質。可以使用之填充劑及添加劑包括一種或多種選自下表之填充劑或補強劑，其並非為一完全或無遺漏之目錄：玻璃纖維，矽酸鈣，矽石，黏土，滑石，雲母，聚四氟乙烯，石墨，氧化鋁，碳酸鈉鋁，鐵酸鋁，矽灰石，碳纖維，聚合物纖維，矽酸鋁纖維，鈦纖維，硬毛纖維，鋼鐵纖維，鎢纖維及矽灰石纖維。除補強填充劑及補強纖維外，其它可以使用之添加劑種類包括氧化安定劑，熱安定劑，潤滑劑，釋模劑，染料，色素及塑化劑。

五、發明說明(12)

由以下非限制性實例更說明本發明。

實例

根據在此所述之本發明製造許多聚合物。這些聚合物如以下實例1-5所述。製造實例1之組合物之方法如下所述。實例2-5之聚合物係以類似方法製造，除了調整單體的量之外。實例1-5之單體組合物及物理性質係列於表1中。玻璃填充模製測試樣品之性質係列於表2中，纖維性質係列於表3中。

一系列對照實例亦包括於表中。這些說明不使用異酞酸作為共單體製造之類似聚合物。這些係以用以製造含異酞酸之聚合物之相同基礎方法製造。實例C-1至C-4係使用製造聚合物所需要化學計量之氫醌製造。實例C-5至C-8係使用用以補償在聚合期間從反應器揮發之氫醌之過量氫醌製造。由這些方法製造聚合物之典型步驟亦如下提供。

在實例及表中，聚合物中單體量係莫耳%，除非另外指出。使用以下縮寫：HBA，4-羥苯甲酸；NDA，2,6-仲苯二羧酸；TA，對酞酸；IA，異酞酸；HQ，氫醌；APAP，N-乙醯基-4-胺苯酚；BP，4,4'-聯苯酚；IV，固有黏度，在25°C測量等體積五氯苯酚及六氯異丙醇混合物中以重量/體積為基礎之0.1%溶液。

具IA之聚合物之典型步驟

以以下方法合成對應於實例1之聚合物，其包括衍生自40莫耳% HBA，20莫耳% NDA，5莫耳% TA，5莫耳% IA，25莫耳% HQ及5莫耳% APAP之單體單元。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

將一三頸4公升玻璃反應器浸於砂浴中，並裝置氮入口，熱偶，連接於冷凝器及承液器之vigreux管，及C形不銹鋼機械攪拌器，於其中置入以下單體：

- (a) 552克HBA
- (b) 432克NDA
- (c) 83克TA
- (d) 83克IA
- (e) 275克HQ
- (f) 75.5克APAP

及0.2克乙酸鉀。將反應器抽真空以徹底沖氧，然後以氮(30至40 cc/分)填充並沖滌三次。於反應器添加乙酸酐(1002.1克，2.5莫耳%過量，99.3%純度)。將燒瓶浸入裝置MicRicon®控制器之砂浴中，以確實控制各階段之溫度。根據以下階段及速率於砂浴中加熱混合物：

階段	加熱起始溫度(°C)	加熱終溫(°C)	時間(分)
1	25	25	1
2	25	125	50
3	125	140	40
4	140	150	20
5	150	200	45
6	200	210	5
7	210	220	6
8	220	275	50
9	275	310	70
10	310	350	50
11	350	350	15-30
12	維持於350°C直至完成		

五、發明說明(14)

邊以75 rpm攪拌邊加熱燒瓶之內容。當混合物到達約140°C時開始蒸除乙酸。收集總量1155毫升之乙酸。到達350°C後，將聚合物保持於350°C約15至30分鐘(階段11)。然後將燒瓶抽真空至壓力低於1.0 mmHg，並在350°C持續攪拌(階段12)。當移除剩餘之乙酸時熔體黏度提高。攪拌聚合物直至攪拌器之扭矩達到以電壓測量之所需程度(15-25 mV)。在此實例中，施加真空期間以25 mV提高扭矩。然後停止聚合反應並冷卻該聚合物。

產生之聚合物固有黏度(IV)為4.4 dl/g。在350°C測量之熔體黏度為在1000 s⁻¹ 748厘泊。以微差掃描熱量計(DSC)測量之熔體吸熱波峰(Tm)為295°C。

使用化學計量之氫醌製造聚合物之典型步驟

以先前含IA之聚合物之相同方法合成對應於對照實例C-1組合物之聚合物，其包括衍生自40莫耳% HBA，20莫耳% NDA，10莫耳% TA，25莫耳% HQ，及5莫耳% APAP，除了該單體外。如下將單體結合於先前實例中使用之裝置中：

(a) 662.4克HBA

(b) 518.4克NDA

(c) 199.2克TA

(d) 330.0克HQ

(e) 90.6克APAP

稱取乙酸鉀觸媒(0.24克)及乙酸酐(1202.5克；2.5莫耳%過量，99.2%純度)。使用先前實例中所述之程序加熱該混合物。將反應保持於1 mmHg真空下350°C 54分鐘。在真空階

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(15)

段無明顯扭矩提高，並中止實驗。因而當反應停止時並未製造有用分子量之所需聚合物。當在真空下將熔融聚合物加熱至 360°C 1-2小時時，本發明具與一實驗中相同單體組合物之方法得到IV為 3.7 dl/g 之聚合物。典型上更達到較低之分子量。

使用過量氫醌製造聚合物之典型步驟

根據使用IA製造聚合物中所述之步驟合成對應於對照實例C-5之組合物之聚合物，除了材料之外，該聚合物包括衍生自40莫耳% HBA，20莫耳% NDA，10莫耳% TA，25莫耳% HQ，及5莫耳% APAP。如下於先前實例中使用之裝置中結合單體：

- (a) 552.0克HBA
- (b) 432.0克NDA
- (c) 166.0克TA
- (d) 302.5克HQ
- (e) 75.7克APAP

該氫醌量大於化學計量份量10%。稱取乙酸鉀觸媒(0.2克)及1502.7克乙酸酐(2.5莫耳%過量)。使用先前實例中所述之程序加熱該混合物。將反應於 1 mmHg 真空下保持於 350°C 直到由扭矩電壓增加(25 mV)判斷反應完全為止。該聚(酯醯胺)之IV為 7.0 dl/g ，由DSC之 T_m 為 318°C 。

對照實例C-9及C-10

爲了對照，製造二種包括異酞酸作爲單體但不含對酞酸之聚合物樣品。以實例1中之熔體酸解聚合反應製造聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

物，除了最終聚合反應及真空加熱係在360°C進行約1-2小時之外。

在實例C-9中，聚合物係以50% I，15% II，10% IV，20% V，及5% N-乙醯基-4-胺苯酚(VI)製造，全部以莫耳為基準。該聚合物之固有黏度為2.2，T_m為269°，HDT為193°，當以30%玻璃纖維填充時。T_m-HDT為76°C，相較於實例3中類似組合物之T_m-HDT為62°C。

在實例C-10中，聚合物係以60% I，15% H，5% IV，15% V及5% N-乙醯基-4-胺苯酚以莫耳為基準製造。該聚合物之固有黏度為3.6 dl/g，T_m為304°，HDT為234°。T_m-HDT為70°，相較於實例4及5中聚合物之T_m-HDT為40°C及42°C，其具相同之單體組合物，除了以2.5莫耳%，2,6-伸萘二羧酸或2.5莫耳%對酞酸取代2.5莫耳%異酞酸之外。

實例6

在此所述之聚合物能夠以較大規格製成具高度再生力。例如，以以下步驟於一50加侖反應器中製造4批次聚合物。在氮滌氣下於一50加侖快速合金鋼鐵反應器中置入：
(a)131.3磅4-羥苯甲酸(HBA)，(b)42.8磅2,6-伸萘二羧酸(NDA)，(c)13.2磅對酞酸(TA)，(d)6.6磅異酞酸(IA)，(e)26.1磅氫醌(HQ)，(f)12.0磅N-乙醯基-4-醯胺酚(APAP)，(g)13.6克乙酸鉀及(h)156.2磅乙酸酐(99.8%純度)。莫耳組成為：HBA 60%；NDA 12.5%；TA 5%；IA 2.5%；HQ 15%；APAP 5%。使用MicRion®控制器多階段加熱反應器。在期間中將各階段之溫度提高至該階段之最終溫度。

五、發明說明(17)

各階段開始之溫度係前一個階段之最終溫度。階段12及13係等溫。程序如下：

加熱階段	溫度(°C)	階段時間(分鐘)
1	25	1
2	125	50
3	140	40
4	150	20
5	200	45
6	210	5
7	220	6
8	275	50
9	310	70
10	330	25
11	350	25
12	350	20
13	350	

階段12從頭至尾反應係在大氣壓於氮氣下進行。當反應器為約150°C時開始蒸除乙酸。階段12終了時放出約99%理論量(156磅)。此時移除氮滌氣並將反應器抽真空至3 mmHg。當扭矩讀數達到高於其最初值1200 in-lb時終止反應。以氮氣取代真空終止反應，然後經由一5孔模具及造粒機將熔融聚合物擠出反應器。該4批聚合具以下特徵：

五、發明說明 (18)

產量(磅)	Tm(°C)	MV@1000秒 ⁻¹ 及340°C	IV(dl/g)
158	318	511	5.2
168	319	447	5.2
170	318	519	5.2
169	319	487	5.2

將了解上述本發明之具體實施例僅用以說明，對於諳熟該技藝者可以作調整。因此，本發明並非受限於在此揭示之具體實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(19)

表1. 聚合物組成及性質

實例	組成 ¹ (莫耳 %)						δ 扭矩 (mV)	vac ⁴ 時間(分)	Tm (°C)	IV (dl/g)	MV ⁵ @ 1000秒 ⁻¹ (厘泊)
	HBA	NDA	TA	IA	HQ	APAP					
1	40	20	5	5	25	5	25	14	295	4.4	748
2	50	12.5	10	2.5	20	5	15	73	323	4.5	507
3	50	15	5	5	17.5	7.5	25	8	290	4.3	444
4	60	12.5	5	2.5	15	5	20	27	315		419
5	60	15	2.5	2.5	15	5	20	30	315	5.4	520
No IA -化學計量 HQ ²											
C-1	40	20	10	0	25	5	1	54	ND ⁸	ND ⁸	ND ⁸
C-2	50	15	10	0	20	5	4	50	ND ⁸	ND ⁸	ND ⁸
C-3	50	15	10	0	17.5	7.5	20	52	322	5.5	836 ⁶
C-4	60	15	5	0	15	5	20	54	321	5.1	388 ⁷
No IA -過量HQ ³											
C-5	40	20	10	0	25	5	25	72	318	7.0	678
C-6	50	15	10	0	20	5	25	12	327	6.9	630
C-7	50	15	10	0	17.5	7.5	40	15	333	7.1	956 ⁶
C-8	60	15	5	0	15	5	25	29	325	6.0	856

1. HBA係4-羥苯甲酸，NDA係2,6-仲苯二羧酸，TA係對酞酸，IA係異酞酸，HQ係氫醌，APAP係N-乙醯基-p-胺苯酚。量係聚合物中各單體殘基之莫耳%。

2. 實例C-1至C-4中係於聚合反應器中稱入化學計量HQ。在實例C-1及C-2中，在真空下所列時間後無聚合物達成。在實例C-3及C-4中，達成具有用分子量之聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

- 物，但真空下之時間較使用IA之實例長。
3. 在實例C-5，C-6及C-7中係於聚合反應器中稱入過量10 wt%之HQ。在實例C-8中，係稱入5 wt%過量之HQ。在實例C-5及C-8中達成高分子量之聚合物。
 4. 聚合反應在350°C於真空下加熱之時間。
 5. 在340°C測量之黏度，除非特別指出。
 6. 在345°C測量之黏度。
 7. 在350°C測量之黏度。
 8. ND表示未測定。

表2. 含30重量%玻璃之聚合物性質

實例	張力強度 kpsi	張力延長 %	張力模數 Mpsi	彈性強度 kpsi	彈性模數 Mpsi	缺口衝擊力 ft-lb/in	在264psi之 HDT(°C)
1	26.8	1.6	2.8	31.5	2.1	1.9	226
2	25.5	1.9	2.7	31.9	2.2	2.4	269
3	28.9	1.6	3.1	32.7	2.3	2.1	228
4	ND	ND	ND	33.8	2.3	4.4	275
5	ND	ND	ND	33.8	2.2	2.8	272
C-3	23.0	2.0	2.3	31.4	2.0	4.4	294
C-4	22.5	2.0	2.3	32.0	2.2	3.1	284
C-5	28.9	2.3	2.6	35.5	2.1	4.4	291
C-6	28.2	2.2	2.6	33.8	2.1	7.3	304
C-7	28.0	2.6	2.5	34.4	2.2	4.4	302
C-8	21.9	2.1	2.2	29.9	2.0	2.0	289

五、發明說明 (21)

表3. 含IA之聚合物纖維性質

實例	紡織溫度(°C)	加熱處理	加熱處理之纖維性質		
			張力(g/d)	延長(%)	模數(g/d)
1	309	1	8.3	2.8	340
2	339	2	19.0	4.0	470
3	319	1	14.8	3.3	450
4	329	2	23.0	4.9	390
5	329	2	25.0	5.4	390

加熱處理1=在230°C 2小時，在270°C 16小時

加熱處理2=在300°C 8小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

表

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

製造含氫醌向溫性液晶聚合物之改良方法)

本發明係關於液晶聚合物，其係在乙酸酐存在下加熱單體從4-羥苯甲酸，2,6-伸萘二酸，對酞酸，氫醌及N-乙酰基-4-胺苯酚製成，倘若亦包括量約0.5莫耳%至約10莫耳%之異酞酸作為單體，則更易於高分子量合成。

英文發明摘要 (發明之名稱：

IMPROVED METHOD OF MAKING
THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE
POLYMERS CONTAINING HYDROQUINONE)

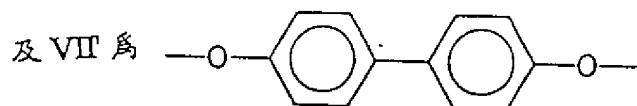
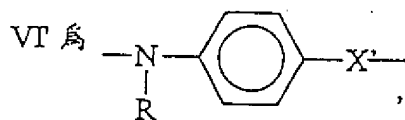
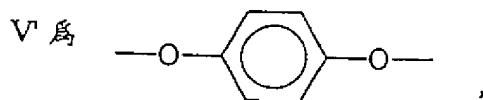
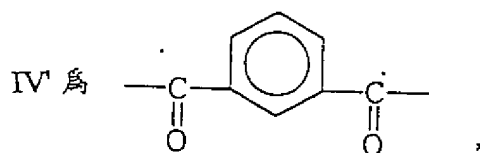
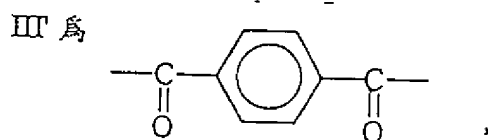
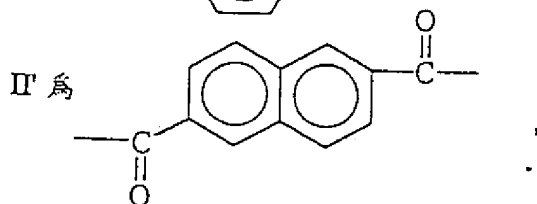
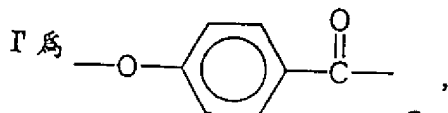
Liquid crystalline polymers that are made from 4-hydroxybenzoic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, terephthalic acid, hydroquinone, and N-acetyl-4-aminophenol by heating the monomers in the presence of acetic anhydride are more easily synthesized in high molecular weight if isophthalic acid is also included as a monomer at a level of about 0.5 mole % to about 10 mole %.

88.8.31 修正
補充

六、申請專利範圍

公 告

1. 一種向溫性液晶聚(酯醯胺)，其基本上包括單體重複單元 I'，II'，III'，IV'，V'，VI' 及選用 VII'，其中



其中 X' 僅可以選自 NR'，C=O，O，及其混合物；

其中 R 及 R' 係相似或相異，且僅可獨立選自 H，具 1 至 4 個碳原子之烷基，具 1-4 個碳原子之氟烷基，苯基，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

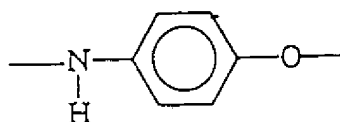
線

六、申請專利範圍

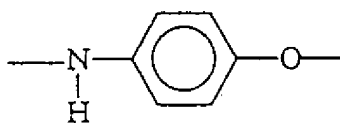
其混合物；

其中該液晶聚(酯醯胺)以莫耳為基準，基本上包括20%至70%單體重複單元I'，5%至35%單體重複單元II'，2%至20%單體重複單元III'，0.5%至10%單體重複單元IV'，5%至35%單體重複單元V'，2%至25%單體重複單元VI'，及0至15%單體重複單元VII'。

2. 根據申請專利範圍第1項之向溫性液晶聚(酯醯胺)，其中該單體重複單元VI'為



3. 根據申請專利範圍第2項之向溫性液晶聚(酯醯胺)，其基本上包括單體重複單元I'，II'，III'，IV'，V'及VI'。
4. 根據申請專利範圍第1項之向溫性液晶聚(酯醯胺)，以莫耳為基準，基本上包括20%至65%單體重複單元I'，10%至30%單體重複單元II'，2%至15%單體重複單元III'，1%至5%單體重複單元IV'，10%至30%單體重複單元V'，3%至20%單體重複單元VI'，及0至10%單體重複單元VII'。
5. 根據申請專利範圍第4項之向溫性液晶聚(酯醯胺)，其中該單體單元VI'為



6. 根據申請專利範圍第5項之向溫性液晶聚(酯醯胺)，以莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

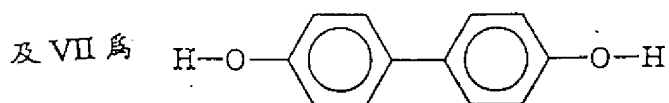
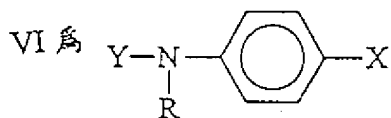
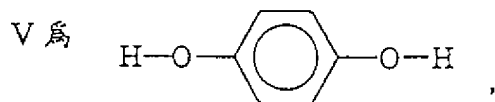
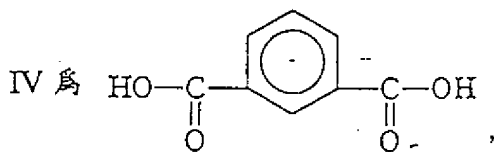
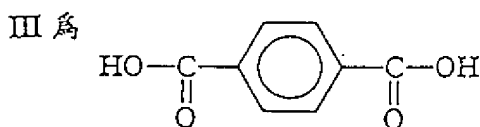
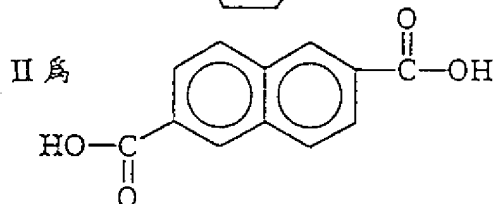
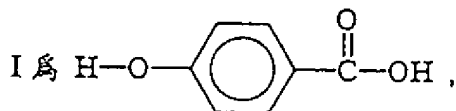
耳為基準，基本上包括40%至65%單體重複單元I'，10%至20%單體重複單元II'，2%至15%單體重複單元III'，1%至5%單體重複單元IV'，10%至20%單體重複單元V'及3%至15%單體重複單元VI'。

7. 根據申請專利範圍第5項之向溫性液晶聚合物，以莫耳為基準，基本上包括60%單體重複單元I'，12.5%單體重複單元II'，5%單體重複單元III'，2.5%單體重複單元IV'，15%單體重複單元V'及5%單體重複單元VI'。
8. 一種適用於射模之組合物，其包括根據申請專利範圍第1項之向溫性液晶聚(酯醯胺)及達70重量%且僅可以選自以下之一種或多種添加劑：補強填充劑，補強纖維，氧化安定劑，熱安定劑，光安定劑，潤滑劑，釋模劑，染料，色素及塑化劑。
9. 一種適用於射模之組合物，其包括根據申請專利範圍第1項之向溫性液晶聚(酯醯胺)及達70重量%且僅可以選自以下之一種或多種添加劑：玻璃纖維，矽酸鈣，矽石，黏土，滑石，雲母，聚四氟乙烯，石墨，氧化鋁，碳酸鈉鋁，鐵酸鋁，矽灰石，碳纖維，聚合物纖維，矽酸鋁纖維，鈦纖維，羊毛纖維，鋼鐵纖維，鎢纖維及矽灰石纖維。
10. 一種成形物件，其包括根據申請專利範圍第1項之聚合物。
11. 一種纖維，其包括根據申請專利範圍第1項之聚合物。
12. 一種擠出薄張，其包括根據申請專利範圍第1項之聚合

六、申請專利範圍

物。

13. 一種製造向溫性液晶聚(酯醃胺)之方法，其包括在條件下結合單體 I，II，III，IV，V，VI 及選用 VII 或該單體反應衍生物之步驟，因而該單體縮合以產生一固有黏度為至少 2 dl/g 之聚合物，該黏度係在 25℃，以在等體積五氟苯酚及六氟異丙醇混合物中以重量/體積為基準之 0.1% 溶液測量，其中



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

52

六、申請專利範圍

其中X僅可以選自NY'R'，C(=O)OH，OH及其混合物；

其中Y及Y'僅可以獨立選自H，(C=O)CH₃及其混合物；

其中R及R'係相似或相異，並僅可獨立選自H，具1至4個碳原子之烷基，具1至4個碳原子之氟烷基，苯基及其混合物；

其中該單體濃度以莫耳為基準為20%至70% I，5%至35% II，2%至20% III，0.5%至10% IV，5%至35% V，2%至25%單體VI，及0至15%單體VII。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該單體係以熔體酸解聚合反應縮合。
15. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該單體係經縮合以產生一固有黏度為至少3 dl/g之聚合物。
16. 一種以單體熔體縮合反應合成液晶聚合物之方法，該單體基本上包括4-羥苯甲酸，氫醌，一種或多種僅可以選自2,6-仲萘二羧酸，對酞酸，4,4'-聯苯二羧酸等之芳香族二酸，及一僅可以選自2,6-二羥萘，4,4'-聯苯酚等之選用芳香族二醇，反應係在乙酸酐存在下，於足以將該單體酯化為在25℃以在等體積五氟苯酚及六氟異丙醇混合物中之0.1%溶液(重量/體積)測量，固有黏度為至少3 dl/g之聚合物之高溫進行，其改良處包括以量0.5莫耳%至10莫耳%之異酞酸作為一共單體。
17. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該芳香族二酸包括2,6-仲萘二羧酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中該芳香族二酸亦包括對酞酸。
19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該單體亦包括4,4'-聯苯酚。
20. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中亦包括量1莫耳%至5莫耳%之異酞酸。
21. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該單體亦包括一種或多種僅可以選自以下之胺單體：4-胺苯酚，4-胺苯甲酸，1,4-伸苯二胺，4-胺苯酚與4-胺苯甲酸及1,4-苯二胺之N-甲基衍生物，及該胺單體之N-乙醯衍生物。
22. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中該胺單體為4-胺苯酚或N-乙醯基-4-胺苯酚。
23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該芳香族二酸包括2,6-伸苯二羧酸。
24. 根據申請專利範圍第23項之方法，其中該芳香族二酸亦包括對酞酸。
25. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中該單體亦包括4,4'-聯苯酚。
26. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中亦包括量1莫耳%至5莫耳%之異酞酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

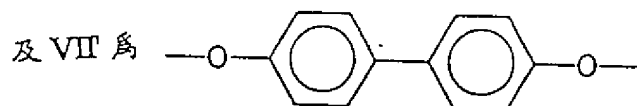
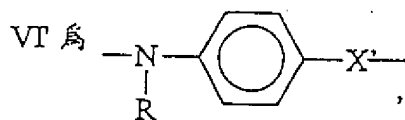
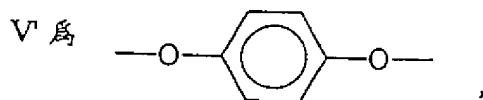
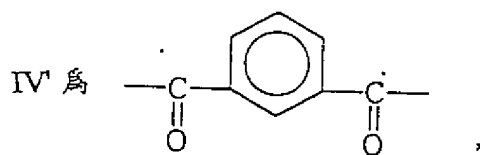
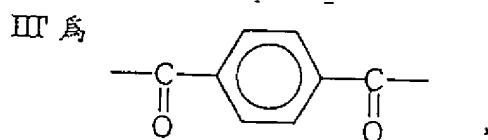
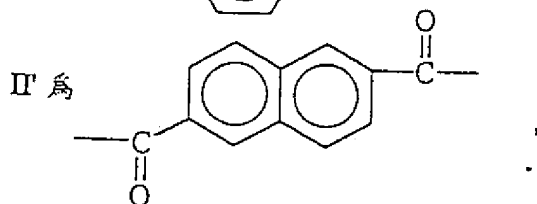
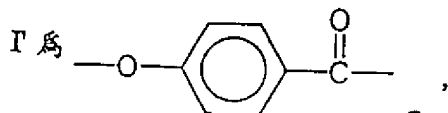
線

88.8.31 修正
補充

六、申請專利範圍

公 告

1. 一種向溫性液晶聚(酯鹽胺)，其基本上包括單體重複單元 I'，II'，III'，IV'，V'，VI' 及選用 VII'，其中



其中 X' 僅可以選自 NR'，C=O，O，及其混合物；

其中 R 及 R' 係相似或相異，且僅可獨立選自 H，具 1 至 4 個碳原子之烷基，具 1-4 個碳原子之氟烷基，苯基，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線