200823262

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：96131261

※ 申請日期：96 8- 23　　※IPC 分類：C08L 79/08(2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

製造聚合物摻合組合物之方法

METHODS OF MAKING POLYMER BLEND COMPOSITIONS

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商奇異電器公司

GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：（中文/英文）

麥可　M　尼伯斯

GNIBUS, MICHAEL M.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國紐約州司安納他地市河道路1號

ONE RIVER ROAD SCHENECTADY, NEW YORK 12345 U. S. A.

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

三、發明人：（共 5 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 羅伯特　羅素　葛路奇
   GALLUCCI, ROBERT RUSSELL
2. 泰拉　慕林
   MULLEN, TARA
3. 羅伊　歐德爾
   ODLE, ROY
4. 卡皮爾　晨卓肯特　旭司
   SHETH, KAPIL CHANDRAKANT
5. 詹姆斯　M　懷特
   WHITE, JAMES M.

國　籍：（中文/英文）

1. 美國　U.S.A.
2. 美國　U.S.A.
3. 美國　U.S.A.
4. 印度　INDIA
5. 美國　U.S.A.

四、聲明事項：

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

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年11月22日；11/562,628

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本文揭示具有聚合物摻合物之組合物及其製造方法。

【先前技術】

聚合物摻合物廣泛用於一系列應用中。舉例而言，用由塑膠材料(聚合物組合物)製成之部件取代金屬部件可產生具有較輕重量及類似或經改良效能性質之部件。在諸如用於汽車發動機蓋下之部件之多種應用中，需要具有高耐熱性之塑膠材料。然而，具有高耐熱性之塑膠材料往往難以模製。摻合聚合物是一種獲得具有一組諸如高耐熱性及可加工性之所需物理性質之塑膠材料的方法。聚合物摻合物可包含可混溶聚合物、不可混溶聚合物或可混溶聚合物與不可混溶聚合物之組合。包含不可混溶聚合物之摻合物具有兩相或兩相以上，且該等摻合物可相容或不相容。如由聚合物加工操作，尤其是射出成型期間分層或形成皮芯層狀結構所證實，不可混溶聚合物之不相容摻合物可經歷相分離。如提及該等材料時所用之術語"分層"描述視覺上觀察到之產生剝落或洋蔥皮效果的表面層分離。不相容性亦可導致不良機械性質及邊緣表面外觀(形成條紋、珠光等)。不可混溶聚合物之相容摻合物通常不顯示任何分層且可產生可接受之最終用途性質。

另一方面，可混溶聚合物摻合物可提供所需之最終用途性質及調整產物性質介於整個可混溶組合物範圍內個別組份中間的優點。可混溶摻合物不經歷分層且一般具有一致

物理性質。

因此，雖然一般需要兩種聚合物之可混溶摻合物，但其難以獲得。預期相同或類似類別之兩種聚合物的摻合物可能具有更佳可混溶機率。然而，相同類別之聚合物往往不可混溶且形成多相組合物。舉例而言，Solvay之ACUDEL 2000為兩種聚碸PPSU及PSU之不可混溶摻合物。此外，文獻中還存在許多相同類別之聚合物之不可混溶摻合物的此類實例。因此，即使屬於相同聚合物類別，亦難以預測聚合物之可混溶性。

由於上述原因，仍存在未滿足之對無分層聚合物摻合物之需要，亦即不含分層之摻合物，其為可混溶摻合物或不可混溶但仍相容之摻合物。更特定言之，仍存在未滿足之對研發具有高耐熱性之摻合物及形成該等聚合物摻合物之方法的需要。

【發明內容】

本發明包括製造包含無分層之聚合物摻合物之熱塑性組合物的方法。在一實施例中，一種製造聚合物摻合物之方法包含熔融混合預聚物與聚合物。預聚物具有選自由游離胺基、游離酐基及其組合組成之群之組份，且包含衍生自二酐及二胺之結構單元。聚合物包含選自由結構基團、端基及其組合組成之群之反應性成份。反應性成份可與游離酐基、游離胺基或其組合反應。聚合物摻合物無分層。

在某些實施例中，該方法包含使用包含衍生自二酐及二胺之結構單元的聚合物。在某些實施例中，預聚物及聚合

物使用共同二胺或二酐。當預聚物及聚合物使用共同二胺或二酐時，聚合物摻合物可具有預定玻璃轉移溫度，其限制條件為預聚物及聚合物係以足以提供具有選定玻璃轉移溫度之摻合物的量存在。

在某些實施例中，該方法包含使用衍生自不同二胺及二酐之預聚物及聚合物。當預聚物及聚合物係衍生自不同二胺及二酐時，聚合物摻合物可具有一個以上預定玻璃轉移溫度。

在某些實施例中，一種製造組合物之方法包含藉由熔融混合預聚物與聚合物而形成聚合物摻合物，且接著將聚合物摻合物與額外組份熔融混合。預聚物包含選自由游離胺基、游離酐基及其組合組成之群之組份，且包含衍生自二酐及二胺之結構單元。聚合物包含選自由結構基團、端基及其組合組成之群之反應性成份。反應性成份可與游離酐基、游離胺基或其組合反應。

【實施方式】

本發明係基於意外發現目前已可能形成無分層組合物，該等組合物係衍生自(a)具有游離胺基及/或游離酐基之預聚物及(b)具有可與預聚物之游離酐基及/或游離胺基反應的結構基團及/或端基之聚合物。令人驚奇的是該等組合物(及由該等組合物製得之物品)可克服在不可混溶之不相容摻合物中通常發現之分層問題。該等組合物(及由該等組合物製得之物品)亦可展示經改良之可混溶性且增加可混溶摻合組合物之範圍。

除操作實例或另外說明之情況外，說明書及申請專利範圍中所用之所有關於成份量、反應條件及其類似物之數字或表述均應理解為在所有情況下經術語"約"修飾。本專利申請案中揭示了各種數值範圍。因為此等範圍為連續的，所以其包括最小值與最大值之間的每一數值。除非另外明確說明，否則本申請案中指定之各種數值範圍為近似值。

如本文所用之術語"第一"、"第二"及其類似物，"主要"、"次要"及其類似物，"(a)"、"(b)"及其類似物不表示任何順序、數量或重要性，而是用以將元件彼此區別。術語"一"不表示對量的限制，而是表示存在至少一個所提及之項目。"可選"或"視情況"意謂隨後所述事件或情況可能發生或可能不發生，且該描述包括事件發生之情況及事件不發生之情況。針對相同組份或性質之所有範圍之終點均包括終點且可獨立組合。在整個說明書中提及"一實施例"、"另一實施例"、"某些實施例"等意謂結合實施例描述之特定元件(例如特徵、結構、性質及/或特性)包括在本文所述之至少一個實施例中，且可能存在或可能不存在於其他實施例中。此外，應瞭解所述元件可以任何適合方式在各種實施例中組合。

使用標準命名法描述化合物。舉例而言，應瞭解未經任何指示基團取代之任一位置具有經如指示之鍵或氫原子補充之原子價。非兩字母或符號之間的短劃線("-")用以指示取代基之連結點。舉例而言，-CHO係經由羰基之碳連接。

芳基質子之定義在此項技術中係熟知的，且如本文所用其涵蓋至少一個直接與至少一個芳環(諸如苯基或苯環)化學鍵結之脂族碳原子，其中該脂族碳原子另外具有至少一個直接與其鍵結之質子。

如本文所用之"實質上不含芳基質子"或"基本上不含芳基質子"意謂諸如聚醚亞胺碸預聚物之預聚物具有小於約5莫耳%之經衍生含有芳基質子的結構單元，在某些實施例中具有小於約3莫耳%之該等結構單元且在其他實施例中具有小於約1莫耳%之該等結構單元。"不含芳基質子(亦稱為芳基氫)"意謂預聚物含有0莫耳%之衍生自含有芳基質子或芳基氫之單體及封端劑的結構單元。可藉由基於化學結構之常規化學分析來測定芳基質子之量。在一實施例中，聚合物摻合物基本上不含芳基質子。

術語"烷基"意欲包括具有指定碳原子數之C_{1-30}支鏈及直鏈飽和脂族烴基。烷基之實例包括(但不限於)甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、正己基及第二己基、正庚基及第二庚基及正辛基及第二辛基。術語"芳基"意指含有指定碳原子數之芳族部分，諸如(但不限於)苯基、蒽酮、二氫茚基或萘基。

除非另有說明，否則所有ASTM測試均係基於ASTM標準年鑑2003版。

如本文所用之術語"聚合物摻合物"意謂兩種或多種不同聚合物之宏觀均勻混合物。術語"可混溶摻合物"描述具有

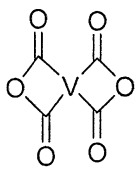
單一玻璃轉移溫度(T_g)及如藉由穿透式電子顯微鏡法在一萬五千(15,000)倍放大率下所測定之單相樹脂形態的聚合物摻合物。"分層"描述表面層自由聚合物組合物模製之物品之主體分離。分層存在與否可藉由如下文更詳細描述在半(1/2)公尺距離處目視檢查(20/20視力)來確定。

"相容"聚合物摻合物為整個總體積中展示宏觀上均一物理性質之不可混溶之聚合物摻合物，其具有一個以上玻璃轉移溫度(T_g)，且在藉由如上所述之電子顯微法觀察時顯示多相樹脂形態但顯示無分層。

術語"無分層"係指組合物或由該組合物製得之物品的性質，其中物品或組合物未展示視覺上可觀察到之顯示剝落或洋蔥皮效果的表面層分離。本文中無分層物品亦可稱為"基本上無分層"。

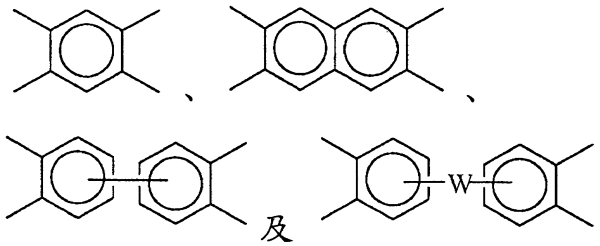
"基本上無分層"定義為藉由目視檢查顯示無分層。在一實施例中，用於檢查之樣品為射出成型桿。顯示分層之樣品展示於圖1中。基本上無分層之樣品展示於圖2中。"目視檢查"係由肉眼視力(例如，在除正常視力所需之校正鏡片外無任何放大裝置之情況下20/20視力)在半(1/2)公尺距離處測定。

"預聚物"為包含衍生自二酐及二胺之結構單元的不完全亞胺化寡聚物。示範性二酐具有式(I)



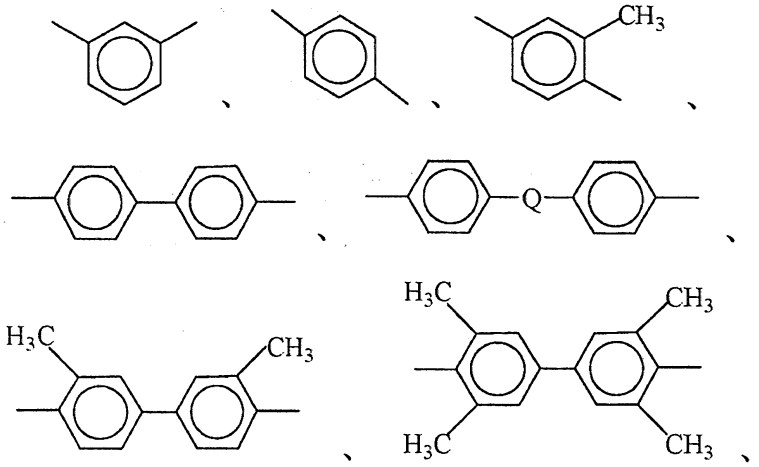
(I)

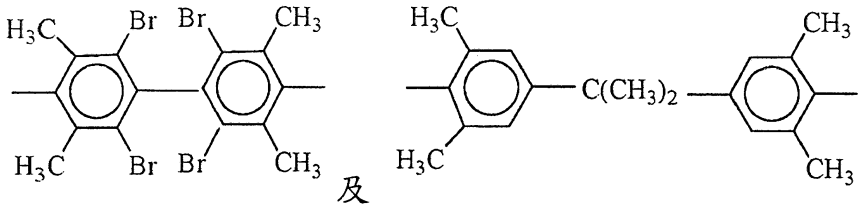
其中V為選自由下列各基團組成之群之四價連接基團：具有5至50個碳原子之經取代或未經取代之飽和、不飽和或芳族單環及多環基團、具有1至30個碳原子之經取代或未經取代之烷基、具有2至30個碳原子之經取代或未經取代之烯基及包含上述連接基團中至少一者之組合。合適取代及/或連接基團包括(但不限於)碳環基、芳基、醚、碸、硫醚、醯胺、酯及包含上述至少一者之組合。示範性連接基團包括(但不限於)式(II)之四價芳基，諸如：



(II)

其中W為二價部分，諸如-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、-SO-、$-C_yH_{2y}-$(y為1至20之整數)及其鹵化衍生物(包括全氟伸烷基)，或式-O-Z-O-之基團，其中-O-或-O-Z-O-基團之二價鍵係在3,3'、3,4'、4,3'或4,4'位上，且其中Z包括(但不限於)式(III)之二價部分





(III)

其中Q包括(但不限於)包含-O-、-S-、-C(O)-、$-SO_2-$、-SO-、$-C_yH_{2y}-$(y為1至20之整數)及其鹵化衍生物(包括全氟伸烷基)之二價部分。在某些實施例中，四價連接基團V不含鹵素。在某些實施例中，使用不含芳基質子之基團，因為所得預聚物(以及聚合物摻合物)可具有優良熔融穩定性。

在一實施例中，二酐包含芳族雙(醚酐)。特定芳族雙(醚酐)之實例例如揭示於美國專利第3,972,902號及第4,455,410號中。芳族雙(醚酐)之例示性實例包括：2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(雙酚A二酐)、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯碸二酐、2,2-雙[4-(2,3-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯碸二酐、4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基-2,2-丙烷二酐、4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐、4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐及4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯碸二酐

以及包含上述至少兩者之混合物。在一實施例中，二酐係選自由氧雙苯二甲酸酐、雙酚A二酐及其組合組成之群。

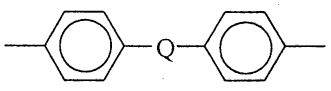
可藉由在偶極非質子溶劑存在下使經硝基取代之苯基二腈與二羥酚化合物之金屬鹽的反應產物水解，接著脫水來製備雙(醚酐)。

亦可使用二酐之化學等效物。二酐化學等效物之實例包括能夠形成二酐之四官能羧酸及四官能羧酸之酯或偏酯衍生物。混合酐酸或酐酯亦可用作二酐之等效物。如整個說明書及申請專利範圍中所用之"二酐"係指二酐及其化學等效物。

適用二胺具有下式：

$$H_2N-R^{10}-NH_2 \qquad (IV)$$

其中R^{10}為經取代或未經取代之二價有機部分，諸如具有6至20個碳之芳烴部分及其鹵化衍生物、具有2至20個碳之直鏈或支鏈伸烷基部分、具有3至20個碳原子之伸環烷基部分，或通式(V)之二價部分

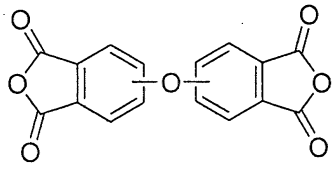


(V)

其中Q如上文所定義。特定有機二胺之實例例如揭示於美國專利第3,972,902號及第4,455,410號中。示範性二胺包括乙二胺、丙二胺、三亞甲基二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、1,12-十一烷二胺、1,18-十八烷二胺、3-甲基庚二胺、4,4-二甲基庚二胺、4-甲基壬二胺、5-甲基壬二胺、2,5-二甲

基己二胺、2,5-二甲基庚二胺、2,2-二甲基丙二胺、N-甲基-雙(3-胺基丙基)胺、3-甲氧基己二胺、1,2-雙(3-胺基丙氧基)乙烷、雙(3-胺基丙基)硫醚、1,4-環己二胺、雙-(4-胺基環己基)甲烷、間苯二胺、對苯二胺、2,4-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、間苯二甲胺、對苯二甲胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-苯二胺、5-甲基-4,6-二乙基-1,3-苯二胺、聯苯胺、3,3'-二甲基聯苯胺、3,3'–二甲氧基聯苯胺、1,5-二胺基萘、雙(4-胺基苯基)甲烷、雙(2-氯-4-胺基-3,5-二乙基苯基)甲烷、雙(4-胺基苯基)丙烷、2,4-雙(對胺基第三丁基)甲苯、雙(對胺基第三丁基苯基)醚、雙(對甲基-鄰胺基苯基)苯、雙(對甲基-鄰胺基苯基)苯、1,3-二胺基-4-異丙基苯、雙(4-胺基苯基)硫醚、雙(4-胺基苯基)碸、雙(4-胺基苯基)醚及1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷。亦可使用此等化合物之混合物。在一實施例中，二胺為芳族二胺，或更特定言之為間苯二胺、對苯二胺、磺醯基二苯胺及其混合物。在一實施例中，二胺係選自由二胺基二芳基碸、間苯二胺、對苯二胺及其組合組成之群。

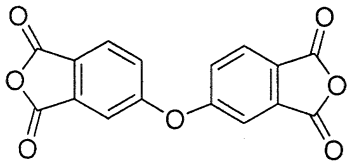
在某些實施例中，預聚物為包含衍生自氧雙苯二甲酸酐(ODPA)及二胺基二芳基碸(DAS)之結構單元的聚醚醯亞胺預聚物。氧雙苯二甲酸酐具有通式(VI)：



(VI)

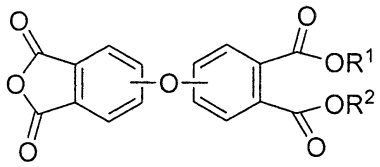
及其如下進一步定義之衍生物。

式(VI)之氧雙苯二甲酸酐包括4,4'-氧雙苯二甲酸酐、3,4'-氧雙苯二甲酸酐、3,3'-氧雙苯二甲酸酐及其任何混合物。舉例而言，式(VI)之氧雙苯二甲酸酐可為具有下式(VII)之4,4'-氧雙苯二甲酸酐：



(VII)。

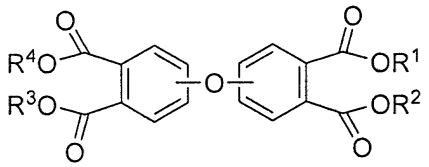
術語氧雙苯二甲酸酐包括亦可用以製造預聚物之氧雙苯二甲酸酐之衍生物。可在聚醚醯亞胺形成反應中充當氧雙苯二甲酸酐之化學等效物的氧雙苯二甲酸酐衍生物之實例包括式(VIII)之氧雙苯二甲酸酐衍生物



(VIII)

其中式VIII之R^1及R^2在每次出現時可獨立為任一以下基團：氫、C_1-C_8烷基、芳基。R^1及R^2可相同或不同以產生氧雙苯二甲酐酸、氧雙苯二甲酸酐酯及氧雙苯二甲酐酸酯。

氧雙苯二甲酸酐之衍生物亦可具有下式(IX)：



(IX)

其中式(IX)之R^1、R^2、R^3及R^4在每次出現時可獨立為任一以下基團：氫、C_1-C_8烷基、芳基。R^1、R^2、R^3及R^4可相同或不同以產生氧雙苯二甲酸、氧雙苯二甲酸酯及氧雙苯

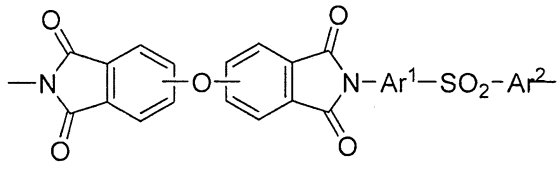
二甲酐酸酯。

二胺基二芳基碸(DAS)具有通式(X)：

$$H_2N-Ar^1-SO_2-Ar^2-NH_2 \quad (X)$$

其中Ar^1及Ar^2獨立為含有單環或多環之芳基。數個芳環可例如經由醚鍵、碸鍵或一種以上碸鍵連接在一起。芳環亦可稠合。在一實施例中，Ar^1及Ar^2獨立包含5至12個碳。在一實施例中，Ar^1及Ar^2均為苯基。

在一實施例中，預聚物為包含1個以上，特定而言10至1000個，或更特定而言30至500個式(XI)之結構單元的ODPA/DAS聚醚醯亞胺：



(XI)

其中Ar^1及Ar^2如上文所定義。

在一實施例中，預聚物具有0.5至20莫耳%樹脂之總反應性端基濃度。反應性端基定義為酐及其化學等效物及胺。在某些實施例中，如藉由凝膠滲透層析法(GPC)所量測，預聚物具有每莫耳1,000至100,000公克(公克/莫耳)之重量平均分子量。

預聚物可具有碳(C)原子與諸如氮(N)、氧(O)及硫(S)之非碳原子的不同比率。舉例而言，在一實施例中，預聚物可具有2.8/4.2之C原子/N原子+O原子+S原子之比率。在一實施例中，氧原子數目大於或等於氮原子數目之2.5倍。在另一實施例中，氧原子數目比氮原子數目大2.5至5.0

倍。在另一實施例中，氧原子數目大於或等於硫原子數目之7倍。在另一實施例中，氧原子數目為硫原子數目之7至10倍。

預聚物可藉由任一合適方法製得，諸如美國專利第4,835,249號中所述之方法。在此方法中，將反應物單體溶解於溶劑中，且接著使其聚合至聚合物自溶液沈澱之程度，且最後可藉由過濾或其他相關分離技術分離。

當預聚物為ODPA/DAS預聚物時，使用漿料/沈澱法製備預聚物，該方法包含在溶劑中攪拌二胺及二酐以形成漿料，將漿料加熱至一足以使二胺與二酐反應之溫度，其中該溫度係低於二酐之熔點、低於二胺之熔點或低於二酐及二胺之熔點，且使二胺與二酐反應以形成具有足夠分子量而自溶劑沈澱之聚醚醯亞胺。

在上述方法中，重要的是將反應溫度保持在低於最低限度可溶單體之熔點下以使聚合物以細粉形式自易於攪拌之漿料沈澱。可有效藉由蒸餾或其他方式自反應混合物移除水或其他揮發性副產物。在一實施例中，使用水之共沸蒸餾。在某些實施例中，可藉由使用(例如)分子篩進行化學吸收來移除水。在其他情況下，可使用經過或穿過反應混合物之例如氮氣之氣流來移除水。此外，可使用兩種或多種除水方法之組合。

在一實施例中，聚合係在完全低於最低限度可溶單體之熔點下進行。此在溶劑之沸點溫度及最低限度可溶單體之熔點大於100℃時可為適宜的以致可在大氣壓下自聚合反

應中移除水。

可有效地在例如1至300磅/平方吋(psi)(21.1公斤力/平方公分(kgf/cm^2))或更特定而言1 psi(0.070 kgf/cm^2)至100 psi(7.0 kgf/cm^2)之壓力下進行聚合反應。可基於多種原因而進行此舉，一個原因為升高反應溫度且增加亞胺化速率。為防止沈澱之聚合物黏結或凝塊，即使在壓力增加時，保持溫度低於最低限度可溶單體之熔點仍為重要的。在某些實施例中，雖然壓力保持在大氣壓下，但可有效自反應移除水。在某些實施例中，可有效使用大於或等於大氣壓之壓力以多步方法移除水。

在消耗等於或大於50重量百分比(wt%)之單體初始進料之後，在某些實施例中可有效分離沈澱之聚合物。在其他實施例中，可在消耗等於或大於90 wt%之單體初始進料時分離沈澱之聚合物。此可使用多種方法進行，例如過濾、離心、浮選、凍乾及包含一個或多種上述方法之組合。在某些實施例中，以經分離之沈澱聚醚醯亞胺之總重量計等於或大於95 wt%之經分離之沈澱聚醚醯亞胺可穿過2毫米(mm)孔篩。在某些實施例中，經分離之沈澱聚醚醯亞胺為平均粒徑為10至5000微米之自由流動粉末。

對用以形成漿料之溶劑進行選擇以使一或多種初始單體最低限度可溶。"最低限度可溶"定義為在反應開始時(在初始反應條件下)1至50 wt%之單體不溶。此外，應選擇溶劑使得所得聚合物基本上不溶，亦即具有小於或等於10 wt%，或更特定而言小於或等於5 wt%，或更特定而言小

於或等於1 wt%之聚合物溶解度。在某些實施例中，溶劑包含非質子性極性溶劑。在某些實施例中，溶劑不溶於水，亦即在室溫下以溶劑之總量計小於或等於5 wt%，或更特定而言小於或等於1 wt%之溶劑溶解於等量水中。在某些實施例中，溶劑具有高自燃溫度(例如大於或等於70℃)以降低製程期間及任何後續分離期間潛在的火災危險。

此外，在某些實施例中，不含氮原子、磷原子、硫原子或包含兩種或多種上述原子之組合的溶劑可為適宜的。無此等較大極性原子之溶劑可易於自聚合物移除，且作為效率較差之溶劑更可能具有最低限度可溶或不溶之單體及聚合物。

適用於形成預聚物之溶劑之實例包括鹵化芳族物質，諸如氯苯、二氯苯、三氯苯及溴苯；芳基醚，諸如苯乙醚、苯甲醚及藜蘆醚；烷基芳族物質，諸如二甲苯及甲苯；硝基芳族物質，諸如硝基苯；多芳基物質，諸如伸萘基及烷基取代之稠合芳族系統；芳基碸；高分子量烷烴化合物，諸如礦物油；及包含一或多種上述溶劑之組合。在某些實施例中，溶劑或溶劑組合具有150℃至250℃之大氣壓沸點。

形成預聚物之反應可在任何含量之反應物-溶劑比率下進行。在某些情況下，在聚合反應開始時固體wt%可為5至50 wt%之反應物比溶劑。在其他情況下，15至40 wt%之濃度可為適宜的。在其他情況下，可使用更高反應物比溶

劑濃度以增加反應器效率。

可使用沈澱法藉由使大約等莫耳量之二酐(或二酐之化學等效物)與二胺反應來製得聚醚醯亞胺預聚物。在某些實施例中，二酐與二胺之量相差小於5莫耳%；此有助於產生具有足夠分子量(Mw)(例如大於或等於1,000 g/mol)而可自反應介質沈澱且具有適宜機械性質(諸如硬度、衝擊強度及耐撕裂或耐斷裂性)之聚合物。

聚醚醯亞胺聚合物及預聚物可具有不同含量之胺及酐端基，其視聚合反應中所用二胺及二酐之量及聚合反應之完成程度而定。多種胺、酐及酐衍生物(諸如羧酸、羧酸鹽、醯胺酸及醯胺羧酸鹽)為可能端基之實例。應瞭解如本文所用之術語"胺端基"包含胺形式之端基及衍生自胺端基之任何相關端基。亦應瞭解如本文所用之術語"酐端基"包含酐及酐衍生物(諸如羧酸、羧酸鹽、醯胺酸及醯胺羧酸鹽)形式之端基。可存在所有類型、一種以上類型或基本上一種類型之此等端基。一般而言，聚醚醯亞胺之總反應性端基濃度可為0.05至0.3莫耳%樹脂。相比之下，預聚物之總反應性端基濃度可為0.5至20莫耳%。如本文所用之術語"反應性端基"係指在熔融處理期間可產生揮發性物質之各種可能端基中之任一者。大部分反應性端基為胺或酐。在一實施例中，預聚物具有1至10莫耳%，或更特定而言5至10莫耳%之總反應性端基含量。

胺、酐及相關端基之濃度可藉由此項技術中熟知之各種滴定及光譜法來分析。光譜法包括紅外線、核磁共振、拉

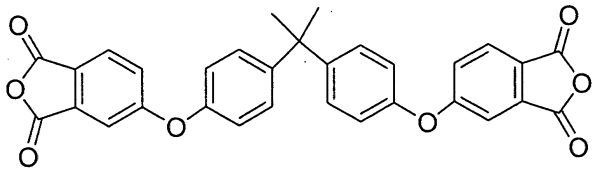
曼光譜法(Raman spectroscopy)及螢光。紅外線法之實例描述於J. A. Kreuz等人及J. Poly. Sci. A-1部分，第4卷，第2067-2616頁(1966)中。滴定法之實例描述於Y. J. Kim等人，Macromolecules，第26卷，第1344-1358頁(1993)中。有利的為使用(例如)如K. P. Chan等人，Macromolecules，第27卷，第6731頁(1994)及J. S. Chao, Polymer Bull.，第17卷，第397頁(1987)中所述之方法之變體來製造聚合物端基之衍生物以增強量測靈敏度。

預聚物之分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC)來量測。如本文所用之分子量係指重量平均分子量(Mw)。在一實施例中，如藉由凝膠滲透層析法(GPC)所量測，預聚物具有每莫耳1,000至100,000公克(公克/莫耳)之重量平均分子量。在某些實施例中，Mw可為2,000至20,000。

聚合物包含在熔融混合條件下可與酐、胺或其組合反應之端基。示範性端基包括(且不限於)胺、酐、羥基、醇、醯胺、環氧化物、酯、硫醇、酸及經活化之芳族鹵化物及其組合。示範性聚合物包括聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚芳基醚酮、聚芳基酮、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳基碸、液晶聚合物、聚醯胺、聚酯、聚碸、聚苯硫醚、聚苯幷咪唑、聚苯及其組合。上述示範性聚合物可購得，例如Aurum聚醯亞胺(Mitsui)、ULTEM聚醚醯亞胺(GE)、PEEK(Victrex)、Radel聚碸(Solvay)及Fortron PPS(Ticona)。

聚合物可為衍生自上文所述之二酐及二胺的聚醚醯亞

胺。在某些實施例中，用於製造預聚物及/或聚合物之二酐係選自由氧雙苯二甲酸酐、雙酚A二酐及其組合組成之群。在某些實施例中，用於製造預聚物及/或聚合物之二胺係選自由二胺基二芳基碸、間苯二胺、對苯二胺及其組合組成之群。在某些實施例中，聚合物為包含衍生自雙酚A二酐(BPADA)及二胺基二芳基碸(DAS)之結構單元的聚醚醯亞胺。雙酚A二酐具有下式(XII)：

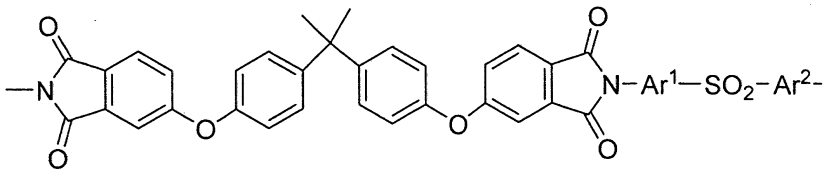


(XII)。

類似於上文關於氧雙苯二甲酸酐之討論，術語"雙酚A二酐"包括可在聚醚醯亞胺形成反應中充當雙酚A二酐之化學等效物的酐官能基之化學衍生物。

在一實施例中，二胺基二芳基碸為二胺基二苯碸。

在一實施例中，聚合物為包含1個以上，或特定而言10至1000個，或更特定而言30至500個式(XIII)之結構單元的BPADA/DAS聚醚醯亞胺：



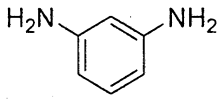
(XIII)。

如藉由凝膠滲透層析法(GPC)所量測，聚醚醯亞胺可具有每莫耳5,000至100,000公克(公克/莫耳)之重量平均分子量(Mw)。在某些實施例中，Mw可為10,000至80,000。

在某些實施例中，聚合物為衍生自雙酚A二酐(BPADA)

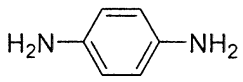
及苯二胺(PD)之聚醚醯亞胺(BPADA/PD聚醚醯亞胺)。更特定言之，結構單元可衍生自雙酚A二酐(BPADA)及間苯二胺(MPD)，BPADA及對苯二胺(PPD)或其組合。

間苯二胺(MPD)具有下式(IX)：



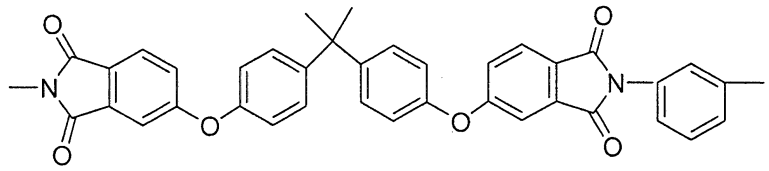
(IX)。

對苯二胺(PPD)具有下式(XI)：

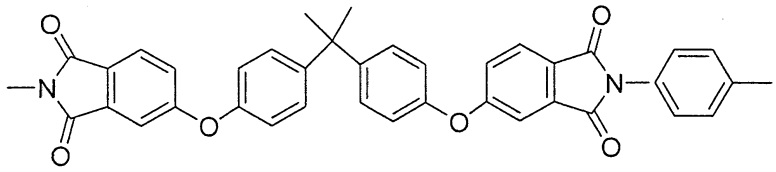


(XI)。

BPADA/PD聚醚醯亞胺包含1個以上，或特定而言10至1000個，或更特定而言30至500個式(X)、式(XII)之結構單元或其組合：



(X)



(XII)。

在聚合物為聚醚醯亞胺之實施例中，可使用此項技術中已知之任何合適方法來製備聚醚醯亞胺。在一實施例中，可使用一種使用可溶解反應物單體及所得聚合物之高極性溶劑之方法。在此方法中可使用諸如二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAC)、N-甲基吡咯啶酮(NMP)、六甲基磷醯胺(HMPA)及二甲亞碸(DMSO)之溶劑。所得聚合物完全溶解且可藉由作為薄膜澆鑄或其他蒸發性製程之

部分移除溶劑或藉由使用諸如甲醇之反溶劑產生沈澱而將其自溶液分離。

本文所述之組合物可進一步含有填充劑、增強劑、添加劑及其組合。示範性填充劑及增強劑包括玻璃纖維、磨碎玻璃、玻璃珠、薄片及其類似物。可添加諸如滑石、矽灰石、雲母、高嶺黏土或蒙脫黏土、二氧化矽、石英、重晶石及兩種或多種物質之組合的礦物。組合物可包含無機填充劑，諸如碳纖維及奈米管、金屬纖維、金屬粉末、導電碳，及其他添加劑，包括奈米級增強劑以及無機填充劑之組合。

其他添加劑包括UV吸收劑、穩定劑(諸如光穩定劑及其他穩定劑)、潤滑劑、增塑劑、顏料、染料、著色劑、抗靜電劑、發泡劑、起泡劑、金屬去活化劑及包含一或多種上述添加劑之組合。抗氧化劑可為諸如亞磷酸酯、亞膦酸二酯及受阻酚之化合物或其混合物。包括亞磷酸三芳基酯及膦酸芳基酯之含磷穩定劑尤其為適用之添加劑。亦可使用含有雙官能磷之化合物。穩定劑可具有大於或等於300之分子量。在某些實施例中，分子量大於或等於500之含磷穩定劑為適用的。含磷穩定劑通常係以調配物之0.05-0.5 wt%存在於組合物中。亦涵蓋助流劑及脫模劑化合物。

在另一實施例中，組合物可進一步包括第二聚合物。該等聚合物之實例包括(且不限於)PPSU(聚苯碸)、PEI(聚(醚醯亞胺))、PSU(聚碸)、PC(聚碳酸酯)、PPE(聚苯醚)、

PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、PS(聚苯乙烯)、PVC(聚氯乙烯)、PFA(全氟烷氧基烷烃)、MFA(TFE四氟乙烯與PFVE全氟化乙烯醚之共聚物)、FEP(氟化乙烯丙烯聚合物)、PPS(聚(苯硫醚))、PEK(聚(醚酮))、PEEK(聚(醚-醚酮))、ECTFE(乙烯氯三氟乙烯)、PVDF(聚偏二氟乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)、PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、POM(聚縮醛)、PA(聚醯胺)、UHMW-PE(極高分子量聚乙烯)、PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)、HDPE(高密度聚乙烯)、LDPE(低密度聚乙烯)、PBI(聚苯幷咪唑)、PAI(聚(醯胺-醯亞胺))、聚(醚碸)、聚(芳基碸)、聚苯、聚苯幷噁唑、聚苯幷噻唑以及其摻合物及共聚物。

可藉由任何合適方法製備組合物。舉例而言，可藉由在諸如雙螺桿擠壓機之合適裝置中在合適溫度(例如250℃至450℃)下熔融混合(混配)預聚物、聚合物及可選添加劑來製備組合物。藉由在足以保持預聚物及聚合物處於熔融狀態之溫度下混合組合物組份來執行熔融混合。溫度係低於預聚物及聚合物之降解溫度。在某些實施例中，使用擠壓機進行熔融混合。視情況，擠壓機可具有真空排氣孔。在某些實施例中，將預聚物與聚合物熔融混合以形成聚合物摻合物，且將額外組份添加至聚合物摻合物中。可使聚合物摻合物粒化且接著將聚合物摻合物球粒與額外組份熔融混合，或可在無造粒步驟之情況下將額外組份添加至聚合物摻合物中。

預聚物可以預聚物與聚合物之組合重量計1重量百分比

(wt%)至99 wt%，或更特定而言10 wt%至90 wt%，或更特定而言20 wt%至80 wt%之量存在。聚合物可以預聚物與聚合物之組合重量計1 wt%至99 wt%，或更特定而言10 wt%至90 wt%，或更特定而言20 wt%至80 wt%之量存在。

可藉由多種方法使本發明之組合物形成為物品。較佳方法包括(例如)射出成型、吹塑、壓塑、型面擠出、薄片或薄膜擠出、燒結、氣體輔助成型、結構發泡成型及熱成形。薄膜及薄片擠出法可包括(且不限於)熔融澆鑄、吹膜擠出及壓延。該等物品之實例包括(但不限於)薄膜、隔膜、管道、複合物、半導體製程工具、線纜塗層及護套、流體處理組件、炊具、飲食服務器具、醫療裝置、盤、板、把手、防護面罩、動物籠、電連接器、電氣設備之外殼、引擎部件、汽車引擎部件、軸承、照明插座及反射鏡、電動機部件、配電設備、通訊設備、電腦及其類似物品，包括以搭扣配合連接器模製之裝置。摻合物亦可以纖維形式使用。此外，摻合物亦可以塗層形式使用，例如粉末塗層。

在某些情況下，薄膜可具有0.1至1000微米之厚度。可使用共擠出及層壓法來形成複合多層薄膜或薄片。可另外將單層或多層塗層塗覆至單層或多層基板上以賦予諸如耐擦傷性、耐紫外光性、審美訴求等之額外性質。塗層可經由標準塗覆技術來塗覆，諸如滾塗、噴塗、浸塗、刷塗或流塗。或者，可藉由將組合物於合適溶劑中之溶液或懸浮液澆注至基板、帶子或卷筒上，接著移除溶劑來製備薄膜

及薄片。亦可使用諸如濺鍍、真空沈積及帶箔層壓之標準方法將薄膜鍍金屬。

可使用習知拉伸技術在接近熱形變溫度下經由吹膜擠出或藉由拉伸澆鑄或壓延薄膜來製備定向薄膜。舉例而言，可使用徑向拉伸縮放儀進行多軸同步拉伸；可使用x-y方向拉伸縮放儀進行同時或相繼沿平面x-y方向拉伸。亦可使用具有連續單軸拉伸區之設備來達成單軸及雙軸拉伸，諸如裝備用於縱向拉伸之差速輥區及用於橫向拉伸之拉幅機區之機器。

可將本文所討論之組合物轉變成多層薄片，其包含具有第一側面及第二側面之第一薄片，其中第一薄片包含熱塑性聚合物，且其中第一薄片之第一側面係安置於第一複數個肋狀物之側面上；及具有第一側面及第二側面之第二薄片，其中第二薄片包含熱塑性聚合物，其中第二薄片之第一側面係安置於第二複數個肋狀物之側面上，且其中第一複數個肋狀物之側面係與第二複數個肋狀物之側面相對。

可將上文所述之薄膜及薄片經由成形及模製方法(包括但不限於熱成形、真空成形、壓力成形、射出成型及壓塑)進一步熱塑加工為成形物品。亦可藉由如下所述將熱塑性樹脂射出成型至單層或多層薄膜或薄片基板上來形成多層成形物品：

1)提供視情況表面上具有一或多種顏色(例如使用轉印染料之絲網印刷)之單層或多層熱塑基板。

2)諸如藉由使基板形成及修整為三維形狀且將基板裝配

至具有與基板之三維形狀相匹配之表面的模型中而使基板符合模型組態。

3)將熱塑性樹脂注射至基板後之模腔中以(i)產生單體永久黏結之三維產品或(ii)自印刷基板轉印圖案或美學效果至經注射之樹脂，且移除印刷基板，由此賦予模製樹脂美學效果。

熟習此項技術者亦應瞭解可進一步對以上物品實施常用固化及表面改質方法(包括且不限於熱定型、變形、軋印、電暈處理、火焰處理、電漿處理及真空沈積)以改變表面外觀及賦予物品額外功能。因此，本發明之另一實施例係關於自以上組合物製備之物品、薄片及薄膜。

組合物及由組合物製得之物品的物理性質為適用的且可不同。舉例而言，在預聚物及聚合物包含共同二胺之實施例中，聚合物摻合物可具有單一樹脂玻璃轉移溫度。

當聚合物摻合物具有單一玻璃轉移溫度時，玻璃轉移溫度可大於或等於100℃，或更特定而言大於或等於125℃，或更特定而言大於或等於150℃。玻璃轉移溫度可小於或等於600℃。

在預聚物及聚合物不具有共同單體之實施例中，相容聚合物摻合物具有一個以上之玻璃轉移溫度。在某些實施例中，組合物具有兩個玻璃轉移溫度。在某些實施例中，最低玻璃轉移溫度係大於或等於50℃，或更特定而言大於或等於75℃，或更特定而言大於或等於100℃。最低玻璃轉移溫度可小於或等於600℃。

在某些實施例中，如藉由ASTM方法D3835使用毛細管流變儀以100至10,000 1/sec之剪切速率所量測，聚合物摻合物具有380℃下50至20,000帕斯卡-秒的熔融黏度。在此範圍內，熔融黏度可大於或等於100，或更特定而言大於或等於200。亦在此範圍內，熔融黏度可小於或等於15,000帕斯卡-秒，或更特定而言小於或等於10,000帕斯卡-秒。

在另一實施例中，組合物(及由組合物製得之物品)可具有根據ASTM D648大於或等於100℃之熱變形溫度(HDT)。在一實施例中，組合物可具有根據ASTM D648在100℃至400℃之範圍內的HDT。在另一實施例中，組合物及由組合物製得之物品可具有根據ASTM D638大於或等於70兆帕斯卡(MPa)之抗張強度。在一實施例中，組合物及物品可具有70 MPa至500 MPa之抗張強度。組合物之熱膨脹係數可不同。在一實施例中，如藉由熱機械分析以每分鐘5℃之熱緩升速率所量測，自30℃-200℃之熱膨脹係數係小於100 ppm/℃。在另一實施例中，如藉由熱機械分析以每分鐘5℃之熱緩升速率所量測，自30℃-200℃之熱膨脹係數為5至100 ppm/℃。

組合物及由組合物製得之物品亦可展示有利的加熱老化效能性質。舉例而言，在一實施例中，組合物(及由組合物製得之物品)可具有大於或等於150℃或150℃以上之連續使用溫度。組合物可具有150℃至400℃之連續使用溫度。

有利地，本文所述之組合物現提供先前不能獲得之組合

物及物品。舉例而言，該等組合物可克服不可混溶之不相容摻合物的分層問題且展示具有高效應用之不可混溶但相容之摻合物特徵。該等組合物可提供更廣範圍之可混溶摻合組合物。本發明之組合物可展示改良之視覺透明外觀。擴大該等摻合物之可混溶性範圍具有重要實際意義。目前已可能製造許多種具有單一玻璃轉移溫度(T_g)及預定透明度之摻合組合物。

包括以下實例用以對熟習此項技術者提供額外指導。所提供之實例僅為代表性的且不意欲以任何方式限制如所附申請專利範圍中所定義之本發明。

實例

實例中所用材料列於表1中。實例中所列之量係以基於所用第一及第二聚合物之組合重量之重量百分比計。

表1.

PEI 1(ODPA/DAS)	包含衍生自氧雙苯二甲酸酐及二胺基二苯碸之結構單元且具有30,000 g/mol之分子量的聚醚醯亞胺。
PEI 2(BPADA/DDS)	包含衍生自雙酚A二酐及二胺基二苯碸之結構單元且具有38,000 g/mol之分子量的聚醚醯亞胺。此聚合物可自GE Plastics以商標ULTEM XH6050購得。
PEI 3(BPADA/MPD)	包含衍生自雙酚A二酐及間苯二胺之結構單元且具有38,000 g/mol之分子量的聚醚醯亞胺。此聚合物可自GE Plastics以商標ULTEM 1000購得。

預聚物(ODPA/DAS)	包含衍生自氧雙苯二甲酸酐及二胺基二苯碸之結構單元，具有15,000 g/mol之重量平均分子量及14莫耳%之總反應性端基含量的聚醚醯亞胺。

實例1-9

此等實例之目的在於說明與反應性預聚物摻合可克服不可混溶之不相容摻合物的分層問題。此等實例亦說明與反應性預聚物摻合可改良不可混溶但相容之摻合物的可混溶性且產生更廣範圍之可混溶摻合組合物。實例亦說明如何亦可改良視覺外觀。

製備技術

藉由在300℃至430℃之溫度下在具有真空排氣孔之雙螺桿擠壓機中熔融混合組份來製備表2中所示之組合物。螺桿速度通常在每分鐘100至350轉(RPM)之範圍內。

測試技術

使用差示掃描熱量測定(DSC)測試組合物之玻璃轉移溫度。藉由目視檢查使用ASTM拉伸試桿來測定形態。使拉伸試桿在280℃下老化240小時且藉由目視檢查來檢查分層。目視檢查係由正常視力(例如，在除正常視力所需之校正鏡片外無任何放大裝置之情況下20/20視力)在半(1/2)公尺距離處測定。結果顯示於表2及表3中。

結果

表 2.

	實例1	實例2	實例3	實例4*
預聚物(ODPA/DDS)	85	75	60	-
PEI 1(ODPA/DDS)	-	-	-	85
PEI 3(BPADA/MPD)	15	25	40	15
T_g	2	2	2	2
形態	兩相	兩相	兩相	兩相
外觀	不透明	不透明	不透明	不透明
加熱老化時分層	無	無	無	有

*比較實例

表 3.

	實例5	實例6	實例7	實例8*	實例9*
預聚物(ODPA/DDS)	85	75	60	-	-
PEI 1(ODPA/DDS)	-	-	-	85	60
PEI 2(BPADA/DDS)	15	25	40	15	40
T_g	1	1	1	2	2
形態	一相	一相	一相	兩相	兩相
外觀	透明	透明	透明	半透明	半透明
加熱老化時分層	無	無	無	無	無

*比較實例

討論

實例1-3(以預聚物為主)在與比較實例4(不以預聚物為主)相比時顯示出當使用預聚物製造摻合物時未預料之聚醚醯亞胺摻合物行為。即使在低PEI 3含量(15 wt%)下，PEI 1與PEI 3之摻合物亦展示兩相形態及分層。相比之

下，儘管展示兩相樹脂形態，但預聚物與PEI 3(即使在40 wt%下)之摻合物在280℃下加熱老化240小時之後未顯示分層。意外地，與反應性預聚物熔融混合克服了不可混溶之不相容摻合物的分層問題且產生具有實際意義之不可混溶但相容之摻合物。

實例5-7(以預聚物為主)在與比較實例8及9(不以預聚物為主)相比時說明當使用預聚物製造摻合物時未預料之聚醚醯亞胺摻合物行為。在低PEI 2含量(15 wt%)下，PEI 1與PEI 2之摻合物展示兩相形態。儘管展示多相樹脂形態，但PEI 1與PEI 2之摻合物未展示任何分層。相比之下，在相同PEI 2含量(15 wt%)及甚至在高PEI 2含量(40 wt%)下，預聚物與PEI 2之摻合物顯示單相形態並具有單一T_g。在280℃下加熱老化240小時之後，未在此等摻合物之任一者中觀測到分層。

實例7之摻合物亦展示優良性質。更特定言之，實例7之摻合物展示120 MPa之抗張強度、170 MPa之撓曲強度、1.8 MPa負荷下240℃之HDT及自30-200℃ 45 ppm/℃之熱膨脹係數。

因此，實例5-7說明與反應性預聚物摻合可改良不可混溶但相容之摻合物的可混溶性且產生更廣範圍之可混溶摻合組合物。視覺外觀亦自半透明改良為透明。擴大該摻合物之可混溶性範圍具有重要實際意義，因為目前已可設計許多種具有單一T_g且透明之摻合組合物。

雖然已參考若干實施例來描述本發明，但熟習此項技術

者應瞭解在不偏離本發明之範疇的情況下可作出多種改變且可以等效物取代其元件。此外，在不偏離本發明之基本範疇的情況下可作出許多修改以使特定情況或物質適合本發明之教示。因此，意欲本發明不限於作為據認為係實施本發明之最佳模式而揭示之特定實施例，但本發明包括在所附申請專利範圍之範疇內的所有實施例。本文中以數字鑑別之所有專利均以全文引用的方式併入。

【圖式簡單說明】

圖1為展示分層之樣品的照片。

圖2為基本上無分層之樣品的照片。

五、中文發明摘要：

本發明揭示製造可混溶及相容但不可混溶之聚合物摻合物之方法。聚合物摻合物具有聚醯亞胺組份。可混溶聚合物摻合物具有單一玻璃轉移溫度。相容聚合物摻合物具有兩個玻璃轉移溫度。

六、英文發明摘要：

Methods of making miscible and compatible immiscible polymer blends are disclosed. The polymer blends have a polyimide as a component. The miscible polymer blends have a single glass transition temperature. The compatible polymer blends have two glass transition temperatures.

十、申請專利範圍：

1. 一種製造聚合物摻合物之方法，其包含：

熔融混合

(a)具有選自由游離胺基、游離酐基及其組合組成之群之組份且包含衍生自二酐及二胺之結構單元的預聚物，與

(b)包含選自由結構基團、端基及其組合組成之群之反應性成份的聚合物，

其中該反應性成份可與該等游離酐基、該等游離胺基或其組合反應，且其中該聚合物摻合物無分層。

2. 如請求項1之方法，其中該二酐為氧雙苯二甲酸酐且該二胺為二胺基二芳基碸。

3. 如請求項1之方法，其中該聚合物係選自由下列各聚合物組成之群：聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚芳基醚酮、聚芳基酮、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳基碸、液晶聚合物、聚醯胺、聚酯、聚碸、聚苯硫醚、聚苯幷咪唑、聚苯及上述聚合物之兩者或兩者以上之組合。

4. 如請求項1之方法，其中該預聚物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計1重量百分比至99重量百分比之量存在，且該聚合物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計1重量百分比至99重量百分比之量存在。

5. 如請求項4之方法，其中該預聚物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計10重量百分比至90重量百分比之量存

在，且該聚合物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計10重量百分比至90重量百分比之量存在。

6. 如請求項5之方法，其中該預聚物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計20重量百分比至80重量百分比之量存在，且該聚合物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計20重量百分比至80重量百分比之量存在。

7. 如請求項1之方法，其中該預聚物具有2.8/4.2之碳原子/(氮原子+氧原子+硫原子)之比率。

8. 一種製造聚合物摻合物之方法，其包含：

熔融混合

(a)包含選自由游離胺基、游離酐基及其組合組成之群之組份且另外包含衍生自第一二酐及第一二胺之結構單元的預聚物；

(b)包含選自由結構基團、端基及其組合組成之群之反應性成份且另外包含衍生自第二二酐及第二二胺之結構單元的聚合物；

其中該第一二酐與該第二二酐相同，或該第一二胺與該第二二胺相同。

9. 如請求項8之方法，其中該第一二酐或該第二二酐係選自由氧雙苯二甲酸酐、雙酚A二酐及其組合組成之群。

10. 如請求項8之方法，其中該第一二胺或該第二二胺係選自由二胺基二芳基碸、間苯二胺、對苯二胺及其組合組成之群。

11. 如請求項8之方法，其中該預聚物係以該預聚物與該聚

合物之組合重量計1重量百分比至99重量百分比之量存在，且該聚合物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計1重量百分比至99重量百分比之量存在。

12. 如請求項8之方法，其中該預聚物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計10重量百分比至90重量百分比之量存在，且該聚合物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計10重量百分比至90重量百分比之量存在。

13. 如請求項8之方法，其中該預聚物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計20重量百分比至80重量百分比之量存在，且該聚合物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計20重量百分比至80重量百分比之量存在。

14. 如請求項8之方法，其中該預聚物包含衍生自氧雙苯二甲酸酐及二胺基二芳基碸之結構單元，且該聚合物包含衍生自雙酚A二酐及二胺基二芳基碸之結構單元。

15. 如請求項8之方法，其中該預聚物具有2.8/4.2之碳原子/(氮原子+氧原子+硫原子)之比率。

16. 一種製造聚合物摻合物之方法，其包含：

熔融混合

(a)包含選自由游離胺基、游離酐基及其組合組成之群之組份且另外包含衍生自第一二酐及第一二胺之結構單元的預聚物；

(b)包含選自由結構基團、端基及其組合組成之群之反應性成份且另外包含衍生自第二二酐及第二二胺之結構單元的聚合物；且

其中該第一二酐與該第二二酐不同，且該第一二胺與該第二二胺不同。

17. 如請求項16之方法，其中該第一二酐或該第二二酐係選自由氧雙苯二甲酸酐、雙酚A二酐及其組合組成之群。

18. 如請求項16之方法，其中該第一二胺或該第二二胺係選自由二胺基二芳基碸、間苯二胺、對苯二胺及其組合組成之群。

19. 如請求項16之方法，其中該預聚物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計1重量百分比至99重量百分比之量存在，且該聚合物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計1重量百分比至99重量百分比之量存在。

20. 如請求項16之方法，其中該預聚物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計10重量百分比至90重量百分比之量存在，且該聚合物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計10重量百分比至90重量百分比之量存在。

21. 如請求項16之方法，其中該預聚物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計20重量百分比至80重量百分比之量存在，且該聚合物係以該預聚物與該聚合物之組合重量計20重量百分比至80重量百分比之量存在。

22. 如請求項16之方法，其中該預聚物具有2.8/4.2之碳原子/(氮原子+氧原子+硫原子)之比率。

23. 一種製造具有預定玻璃轉移溫度之聚醯亞胺聚合物摻合物之方法，其包含：

選擇該摻合物之玻璃轉移溫度；及

熔融混合預聚物與聚合物，

其中該預聚物與該聚合物係以足以提供具有該所選定玻璃轉移溫度之摻合物的量存在，

其中該預聚物包含一選自由游離胺基、游離酐基及其組合組成之群之組份且另外包含衍生自第一二酐及第一二胺之結構單元，

其中該聚合物包含一選自由結構基團、端基及其組合組成之群之反應性成份，且該反應性成份可與該等游離酐基、該等游離胺基或其組合反應，

其中該聚合物包含衍生自第二二酐及第二二胺之結構單元，且

其中該第一二酐與該第二二酐相同，或該第一二胺與該第二二胺相同。

24. 如請求項23之方法，其中該預聚物具有2.8/4.2之碳原子/(氮原子+氧原子+硫原子)之比率。

25. 一種製造具有一個以上之預定玻璃轉移溫度之聚醯亞胺聚合物摻合物之方法，其包含：

選擇該摻合物之玻璃轉移溫度；及

熔融混合預聚物與聚合物，

其中該預聚物包含一選自由游離胺基、游離酐基及其組合組成之群之組份且另外包含衍生自第一二酐及第一二胺之結構單元，

其中該聚合物包含一選自由結構基團、端基及其組合組成之群之反應性成份，且該反應性成份可與該等游離

酐基、該等游離胺基或其組合反應，

其中該聚合物包含衍生自第二二酐及第二二胺之結構單元，且

其中該第一二酐與該第二二酐不同，且該第一二胺與該第二二胺不同。

26. 如請求項25之方法，其中該預聚物具有2.8/4.2之碳原子/(氮原子+氧原子+硫原子)之比率。

27. 一種製造組合物之方法，其包含：

形成聚合物摻合物，熔融混合

(a)具有一選自由游離胺基、游離酐基及其組合組成之群之組份且包含衍生自二酐及二胺之結構單元的預聚物，與

(b)包含一選自由結構基團、端基及其組合組成之群之反應性成份的聚合物，

其中該反應性成份可與該等游離酐基、該等游離胺基或其組合反應，且其中該聚合物摻合物無分層，及

熔融混合該聚合物摻合物與額外組份。

28. 如請求項27之方法，其中該額外組份包含第二聚合物。

29. 如請求項27之方法，其中該第二聚合物係選自由下列各聚合物組成之群：聚苯碸、聚醚醯亞胺、聚碸、聚碳酸酯、聚苯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、全氟烷氧基烷烴聚合物、四氟乙烯與全氟化乙烯醚之共聚物、氟化乙烯丙烯聚合物、聚(苯硫醚)、聚(醚酮)、聚(醚-醚酮)、乙烯氯三氟

乙烯聚合物、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚縮醛、聚醯胺、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚苯幷咪唑、聚(醯胺-醯亞胺)、聚(醚碸)、聚(芳基碸)、聚苯、聚苯幷噁唑、聚苯幷噻唑及其摻合物及共聚物。

30. 如請求項27之方法，其中該額外組份包含填充劑、增強劑、添加劑或其組合。

31. 如請求項27之方法，其中該預聚物具有2.8/4.2之碳原子/(氮原子+氧原子+硫原子)之比率。

十一、圖式：

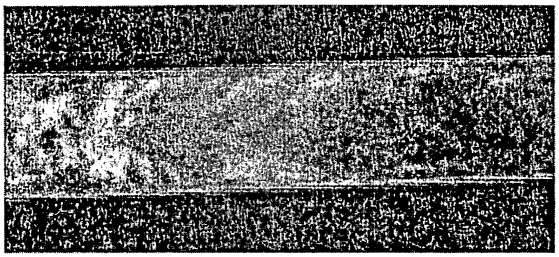


圖1

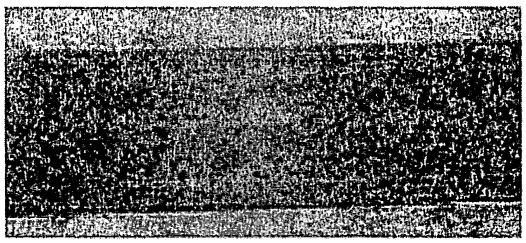


圖2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 2 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)