

84.11.28 修正
年 月 日
補充

公告本

| | |
|------|------------------|
| 申請日期 | 83.06.06 |
| 案 號 | 83105123 |
| 類 別 | C09K 19/06 19/58 |

A4
C4

311928

(84年11月修正本)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

| | | |
|-------------|---------------|---|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 改良的耐熱液晶聚合物 |
| | 英 文 | IMPROVED HEAT RESISTANT LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS |
| 二、發明 創作人 | 姓 名 | 1. 瑪倫·葛蘭·華格納 2. 麥克·羅伯·賽繆 |
| | 國 籍 | 均美國 |
| 三、申請人 | 住、居所 | 1. 美國德來懷州哈金生市莎吉威路36號 2. 美國德來懷州威明頓市新肯特路5116號 |
| | 姓 名 (名稱) | 美商杜邦股份有限公司 |
| | 國 籍 | 美國 |
| | 住、居所 (事務所) | 美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號 |
| | 代 表 人 姓 名 | 馬瑞安·迪·麥克奈海 |

裝

訂

線

311928

(由本局填寫)

| |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類： |
| IPC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 1993.6.10 072,976

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(一)

背景

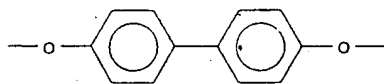
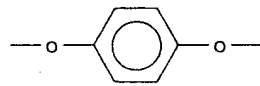
本發明係關於含有鹼金屬、鎂或鈣之特定液晶聚合物(LCPs)。經由熱偏溫度之判定，與不含鹼金屬、鎂或鈣之相同LCPs比較，該LCPs之使用溫度增加。吾人已熟知因LCPs可在高溫，如260°C使用，故LCPs在一些應用中極為有用。現已發現當特定的LCPs含有鹼金屬、鎂或鈣時，其熔點與熔化熱增加，而同時當其充滿玻璃纖維時由熱偏溫度(HDT)判定之其使用溫度亦會增加。具有較高使用溫度之LCPs於模製成形中，如電子連接器，機械零件等特別有用，而不含鹼金屬、鎂或鈣之LCPs所提供之使用溫度必須較高。

發明摘要

本發明係關於一種組合物，其含：

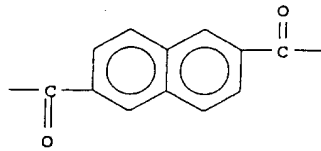
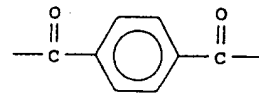
(a)約15至約3000ppm之一種鹼金屬或約50至3000ppm之鎂或鈣及

(b)一液晶聚合物，其本質上含有下式之重覆單元



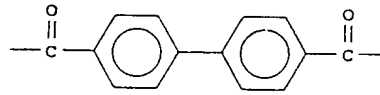
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (>)

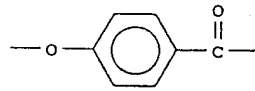


(IVa)

及



(IVb),



(V)

其中

(I):(II)之莫耳比由 65:35 至 40:60

(III):(IVa+IVb)之莫耳比由 85:15 至 50:50

(I):(II)之總量與(III)與(IV)之總量的莫耳比實質上為 1:1 及

在 100 莫耳之 (I) 加 (II) 中有 100 至 600 莫耳之 (V)

本發明之詳細描述

本發明係關於含有鹼金屬、鎂、或鈣之特定 LCPs 之組合物。相較於不含鹼金屬、鎂或鈣之相同組合物，該組合物中 LCPs 之熔點通常會增加約 5 至 10°C，並且具有 30% 玻璃纖維填充之 LCP 組合物的熱偏溫度典型增高約 10 至 30°C。結果，於此所描述之 LCP 組合物，若以熱偏溫度測定，其較不含鹼金屬、鎂或鈣之 LCP 組合物具有較高之使用溫度。

鹼金屬較鈣與鎂佳。於此所用之鹼金屬由含鋰、鈉、鉀、銣與銣金屬族所選取。較佳之鹼金屬由鋰、鈉與鉀金屬選取。鉀金屬係特佳之鹼金屬。

鹼金屬，鈣與鎂被加入及存在於 LCP 中呈鹽型式。金屬

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

本身之型態為其陽離子態。

在此所描述之大部份LCPs均已揭示於美國專利5,110,896與5月4日,1992申請之美國專利申請案07/878,150中,在此二者均併入供參考。在本案之LCPs中,重覆單元(I)由氫醌衍生,(II)由4,4'-二羥聯苯衍生,(III)由對苯二甲酸衍生,(IV a)由2,6-萘二甲酸衍生,(IV b)由4,4'-聯雙苯甲酸衍生,(V)由4-羥苯甲酸衍生而得。在此,若給定(IV)之莫耳數,則其為(IV a)與(IV b)之總莫耳數。

任何(IV a)對(IV b)之莫耳比均可使用,但較佳之組成物中,(IV b)對(IV a)之莫耳比 $[(IV b) / (IV a)]$ 是0至約2。在較佳之組成物中,(I):(II)之莫耳比由60:40至40:60且(III):(IV)之莫耳比為85:15至60:40。當(IV b)不存在時,每100莫耳之(I)加(II)中有200至600莫耳之(V)較佳,更佳是約200至450。當(IV b)存在時,在100莫耳之(I)加(II)中有100至400莫耳(V)較佳;更佳是約200至350。

LCPs可由任何技藝中已知之方法製作,但以藉由轉化所有之起始材料羥基成酯基,特別是醋酸酯,然後用起始材料之羧基將酯縮合至形成聚合體之法較佳。特別佳的是將所有起始材料結合,與羧酸酐(特別是醋酸酐)反應,以酯化所存在之羥基,然後將其縮合形成LCP。

鹼金屬、鎂或鈣(全部均是鹽類型式)可藉由任何可形成合理地均勻混合物之方法加入LCP中。亦即金屬陽離子(鹽)須良好分散於LCP中。一種較佳的方法為,融熔之LCP用一混合器如雙螺桿式擠出器與鹽類混合。若將該鹽加入已

五、發明說明(4)

形成之LCP中，至少約20%，較佳為至少50%或更多之聚合體末端基為羧基較好。鹽類也可在聚合化之前或期間，特別是聚合化開始前加入至聚合成份中。若在聚合化之前或期間加入，則藉由縮合單體中之羥基與羧基所得之酯類來完成聚合化較佳。在另外的方法中，鹼金屬、鎂或鈣(鹽)可以以雜質存在於一或多的起始材料中。在此種情況下，最終之LCP必須仍含有所需鹼金屬、鎂或鈣之最少量。

除了鹼金屬、鎂和鈣(鹽)存在於LCP中外，此處之組合物亦可含有其他材料，包括但不限於，填料(如滑石，黏土，玻璃纖維，碳纖維與芳族聚醯胺纖維，色劑，抗氧化劑等。特別佳的填料是纖維，如玻璃纖維，碳纖維及芳族聚醯胺纖維。玻璃纖維最佳。在這些材料(如填料)中亦包含鹼金屬、鎂與鈣鹽，如美國專利4,943,606中者。存在於LCP中之鹼金屬、鈣、或鎂之總量可超過3000ppm，但或信若超過3000ppm則對於熔點和HDT之效果與約3000ppm之效果比較起來是可忽略的。因此鹼金屬、鎂和鈣之超過3000ppm的量於本文中視為填料。

若填料加入於含鹼金屬、鎂或鈣之聚合體中，該金屬(陽離子)並不包含入聚合體中金屬離子的總量，除非該金屬由聚合體中滲濾或與聚合體反應。例如，鈉可存在於玻璃纖維中。若該鈉無法由纖維中滲濾，則其並不含於本案所用之金屬陽離子中。然而，若足夠之鈉浸入聚合體中達到前述之最少量，則其可含入本發明中。

如上所述，鹼金屬、鎂、和鈣以鹽之型式加入LCP中。原加入LCP中鹽類之陰離子並不特定。有用的鹽類，包含

五、發明說明 (J)

但不限於，硫酸氫鹽，硫酸鹽，碳酸鹽，碳酸氫鹽，氫氧化物，鹵化物與羧酸鹽。較佳之鹽為硫酸氫鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽及羧酸鹽。較佳之羧酸鹽為含2至6個碳原子之脂族羧酸之鹽及由聚合體之重覆單元衍生所得之任何羧之羧酸鹽。特別佳之羧酸鹽為乙酸鹽及4-羥基苯甲酸鹽。

在較佳組成物中，約以重量計100ppm至約2000ppm之鹼金屬、鎂或鈣存在LCP組合物中。存在於組合物中之金屬量可由許多不同之分析技術測量。在本文例中所用之分析為感應偶合電漿原子吸收，如下所描述。

實例

如上列舉指出，熔融速率以 $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $400^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速率測量。ASTM D3418-82的方法測量。熔點在不含玻璃纖維之LCP上測量。熔點由第一次熱所報告。HDT在含30%以重量計玻璃纖維上測量，使用ASTM D648，1.82百萬巴之力。金屬含量由感應偶合電漿原子吸收法測量。該分析藉由稱重約10g之LCP樣品放入大白金碟中且在隔焰火爐中在 550°C 下緩慢灰化而完成。在冷卻至室溫後，殘餘物以水沾溼。然後加入2毫升之濃鹽酸及15-20滴之濃硫酸。在平板加熱器上將該碟升溫至獲得澄清之溶液。冷卻該溶液，且然後在體積燒瓶中稀釋至25毫升。然後，對於有興趣之元素，以適當波長之感應偶合電漿原子吸收法分析該樣品。

比較實例A及B與實例1-15

在比較實例A及B與實例1-15中，二個LCPs被使用。組合物A分別為50/50/70/30/320(莫耳部份)之氫醌/4,4'-二羥

五、發明說明(6)

聯苯/對苯二甲酸/2,6-萘二甲酸/4-羥苯甲酸。組合物B分別為50/50/85/15/320(莫耳部份)之氫醌/4,4'-二羥聯苯/對苯二甲酸/2,6-萘二甲酸/4-羥苯甲酸。

下表1列出在開始聚合反應時加入每一組合物之鹽類及聚合體之熔點與30%玻璃填充LCPs之HDT。表2列出以感應偶合電漿原子吸收法測得3實例之金屬含量。比較實例B之金屬含量亦被測量。比較實例B之聚合體含少於10ppm之鹼金屬，25ppm之鈣與8ppm之鎂。

組合物A與B以下法製備。X1-X8值於下表1中報告。在氮氣大氣中，反應物加入備有維高(Vigreux)管，冷凝器及一攪拌器(攪拌速度設定在X1 RPM)的反應槽中。所得之反應混合物被加熱回流。回流於槽溫約150°C下開始。反應混合物在固定溫度下回流X2分鐘。在下一X3分鐘時，槽溫緩慢上升至X4°C，而在此時，副產物醋酸被移除。然後降壓超過下一X5分鐘達到約133Pa(abs)，於此攪拌速率降至X6 RPM及槽溫增加至約X7°C。聚合反應在成份進料後約X8小時後被終止。聚合物以大匙移出反應槽中且迅速被冷卻至室溫。

除非另外描述，例1-15之LCP組合物均以上述之法製備。加入例1-15之鹽類於下表1中提供。

五、發明說明(7)

表 1

| Ex. | 成份 | 加入之鹽 | ppm ^b Metal in LCP | X1 | X2 | X3 | X4 | X5 | X6 | X7 | X8 | 熔點 °C | HDT °C |
|-----|----|---------------------------------|-------------------------------|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|------|----------|------------------|
| A | A | None | --- | 50 | 60 | 210 | 350 | 90 | 30 | 370 | 6.8 | 332.7 | 238 |
| B | B | None | --- | 50 | 60 | 210 | 350 | 90 | 30 | 370 | 6.2 | 352.7 | 270 |
| 1 | A | K ₂ SO ₄ | 650 | 50 | 60 | 210 | 350 | 90 | 30 | 370 | 6.4 | 342.6 | 269 |
| 2 | A | KOH | 326 | 50 | 60 | 210 | 350 | 90 | 30 | 370 | 6.5 | 339.0 | 264 |
| 3 | A | K ₂ CO ₃ | 326 | 50 | 60 | 225 | 350 | 90 | 30 | 370 | 6.6 | 344.5 | 273 |
| 4 | A | Na ₂ CO ₃ | 326 | 50 | 60 | 210 | 350 | 90 | 30 | 370 | 6.6 | 340.0 | 260 |
| 5 | A | MgCO ₃ | 323 | 50 | 60 | 210 | 350 | 90 | 30 | 370 | 6.5 | 340.0 | 259 |
| 6 | A | CaCO ₃ | 326 | 50 | 60 | 205 | 350 | 90 | 30 | 370 | 6.6 | 337.2 | 256 |
| 7 | A | Li ₂ CO ₃ | 282 | 50 | 60 | 215 | 350 | 90 | 30 | 370 | 6.4 | 344.7 | 262 |
| 8 | A | KI | 325 | 50 | 60 | 220 | 355 | 90 | 30 | 370 | 6.6 | 339.0 | 265 |
| 9 | A | KOAc | 234 | 125 | 60 | 60 | 360 | 120 | 20 | 370 | 6.0 | 340.3 | 269 |
| 10 | A | KHBA | 32 | 125 | 40 | 120 | 350 | 120 | 20 | 370 | 5.0 | 342.2 | 269 |
| 11 | A | KHBA | 26 | 125 | 40 | 120 | 370 | 105 | 20 | 370 | 5.0 | 342.3 | 267 |
| 12 | A | c | -1300 | 125 | 60 | 70 | 320 | 115 | 20 | 370 | 4.75 | 348.3 | 270 ^d |
| 13 | A | c | -1300 | 125 | 60 | 60 | 320 | 180 | 20 | 365 | 5.5 | 344.1 | 270 ^d |
| 14 | A | c | -1300 | 125 | 60 | 85 | 320 | 190 | 20 | 365 | 5.5 | 343.1 | 270 ^d |
| 15 | B | c | -1300 | 125 | 60 | 70 | 320 | 105 | 20 | 380 | 5.5 | 360.5 | 292 |

^aOAc為醋酸鹽，HBA為4-羥基苯甲酸鹽

^b計算量

^c於聚合物中之4-羥基苯甲酸具~2000ppm之鉀

^d與玻璃纖維結合前之例12、13及14之聚合物混在一起

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

表 2

| 例 | 金屬 | Met 金屬量, ppm |
|---|----|--------------|
| 3 | 鉀 | 290 |
| 5 | 鎂 | 275 |
| 7 | 鋰 | 305 |

LCP與成形測試桿之複合

除非另外指定，在上例中之LCP組合物與其他組成，含玻璃之複合在28毫米韋納(Werner)與輝達(Pfleiderer)雙螺桿式擠出器中完成，該擠出器具有傳統輸送元件區域，捏合或混合元件及具有將聚合體熔融物之任何揮發物真空排氣之低壓區。第二輸送元件區與一個模具。當複合之LCP組合物引動模具時，其以水霧淬冷並且用傳統絲束切割器切成顆粒。擠出器筒和模具溫度分別保持在約290-330℃及300-320℃。在成形前該顆粒被乾燥過夜約16小時於具有氮氣沖洗並在100-130℃下之真空烘箱中。乾燥之聚合體顆粒被作成如ASTM D638中用來決定張力性質所需之標準測試桿，用於具有42g容量桶之Arburg成形機或具有168克容量桶，桶溫330-360℃及噴射壓力27.6-41.3MPa之HPM成形機中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：改良的耐熱液晶聚合物)

含有選擇比率由氫醌，4,4'-二羥聯苯，對苯二甲酸，4-羥苯甲酸與4,4'-聯雙苯甲酸及2,6-萘二甲酸二者或其中之一所衍生重覆單元之聚酯液晶聚合物的耐熱性藉由加入15至3000ppm之鹼金屬或50至3000ppm鎂或鈣而得到改善。

英文發明摘要(發明之名稱：IMPROVED HEAT RESISTANT LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS)

The heat resistance of polyester liquid crystalline polymers containing repeat units in selected ratios derived from hydroquinone, 4,4'-biphenol, terephthalic acid, 4-hydroxybenzoic acid, and one or both of 4,4'-bibenzoic acid and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid is improved by the addition thereto of 15 to 3000 ppm of an alkali metal or 50 to 3000 ppm magnesium or calcium.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

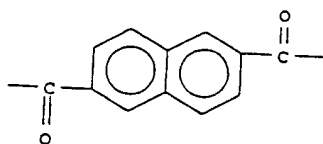
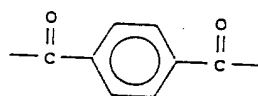
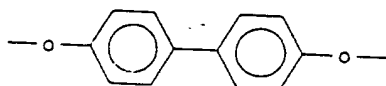
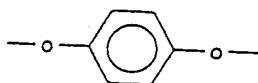
線

六、申請專利範圍

1. 一種組合物，含有：

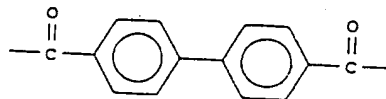
(a) 15至3000ppm之鹼金屬及

(b) 一種液晶聚合物，其基本上含有下式之重覆單元



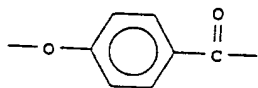
(IVa)

及



(IVb),

及



(V)

(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

其中

(I):(II)之莫耳比為65:35至40:60

(III):(IVa+IVb)之莫耳比為85:15至50:50

(I)及(II)之總和與(III)及(IV)之總和之莫耳比實質上為1:1並且每100莫耳之(I)+(II)中有100至600莫耳之(V)，以及

其中，聚合物在鹼金屬存在下，具有比未有鹼金屬存在下高至少5℃之熔點。

2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中重覆單元(IVb)不存在。
3. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其中(I):(II)之莫耳比由60:40至40:60，(III)對(IVb)之莫耳比為85:15至60:40，且100莫耳之(I)+(II)中有200至450莫耳之(V)。
4. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中(IVb)對(IVa)之莫耳比為0至2。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中存在100ppm至2000ppm之該鹼金屬。
6. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該鹼金屬係以選自硫酸鹽、硫酸氫鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、氫氧化物、鹵化物及羧酸鹽之鹽類態添加。
7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該鹼金屬在該液晶聚合物聚合前或聚合期間添加。
8. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該鹼金屬選自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

311928

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

鋰、鈉及鉀金屬。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製