

公 告 本

申請日期	87 年 2 月 2 日
案 號	87101183
類 別	C-29 65/00

A4
C4

438837

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚苯醚類之再分配法及具有新穎結構之聚苯醚類
	英 文	Redistribution of polyphenylene ethers and polyphenylene ethers with novel structure
二、發明 創作人	姓 名	(1) 裘拉·力斯卡 Liska, Juraj (2) 荷伯特斯·范艾特 Van Aert, Hubertus Adrianus Maria (3) 傑瑞特·狄威 De Wit, Gerrit
	國 籍	(1) 荷蘭 (2) 荷蘭 (3) 荷蘭
	住、居所	(1) 荷蘭伯根市諾得吉斯特六十七號 Noordgeest 67, 4614 KT Bergen op Zoom, The Netherlands (2) 荷蘭恩和芬成街二十九號 Tramstraat 29, 5611 CN Eindhoven, The Netherlands (3) 荷蘭歐森崔特賓農路二十三號 Binnenweg 23, 4641 RX Ossendrecht, The Netherlands
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L.

裝
訂
線

№ 438837

(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
 美國 1997年 2月 14日 08/800,694 有主張優先權

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)

發明領域

本發明關於一種聚苯醚類之再分配法，其係藉使聚苯醚於溶液中與酚系化合物反應。

發明背景

藉聚苯醚與酚系化合物反應而使聚苯醚類再分配係為熟知的反應。

U K 1 1 1 9 9 1 4 敘述用酚系化合物使聚苯醚再分配之法。在 U K 1 1 1 9 9 1 4 中，該再分配被稱作條件平衡。在聚苯醚與酚系化合物的再分配反應中，聚苯醚聚合物通常分裂成較短的鏈。酚系化合物併入聚苯醚中。

已知使用各種酚系化合物於再分配反應中。同樣地，不同的反應條件、不同的觸媒、不同的聚苯醚及不同的溶劑已經用於已知的再分配反應中。

發明概述

本發明關於在聚苯醚類的再分配反應中使用從來沒有被用過的酚系化合物。使用本發明的酚系化合物會產生新穎的聚合或低聚性聚苯醚，其具有其它以前已知的端基或具有其它以前已知併入聚苯醚鏈中的基。端基的性質係視所用酚系化合物之性質而定，尤其是當使用單羥基酚系化合物時。當使用二羥基官能或多羥基官能酚系化合物時，可能形成新的聚合物，其由二或多個聚苯醚嵌段所構成，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(2)

該嵌段經酚系殘基連結一起。

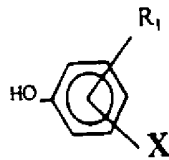
本發明之更進一步目標在於使聚苯醚類的再分配反應條件達到最佳化。因為聚苯醚類的工業製造係在有機溶劑如甲苯之存在下，所以本發明已經專注於使用甲苯當作溶劑時的再分配反應之最佳化。已經找出最佳條件，可以獲得超過90重量%的酚系化合物併入聚苯醚中。

發明說明

在本發明的聚苯醚類再分配法中，聚苯醚係於溶液中與選自下列的酚系化合物反應：

A) 式2 酚系化合物

2)



其中 R₁ 代表氫原子或烷基，而 X 代表烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基，其中當 X 代表羥基或酯基時 R₁ 係烷基，其中 X 可經由一烷基而與酚環分開，及其中連接於酚環的烷基中碳原子總數係不超過六；

B)

式3 雙酚化合物

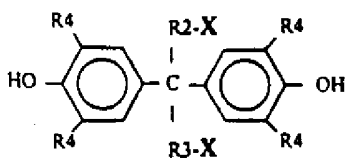
3)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

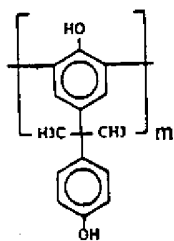


其中各 X 與其它 X 互相獨立，代表氫原子、烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基，條件是不超過一個 X 基代表氫原子，R 2 係 R 3 代表氫原子或具有 1 - 6 個碳原子的烷基，且各 R 4 與其它 R 4 互相獨立，代表氫原子、甲基或乙基；

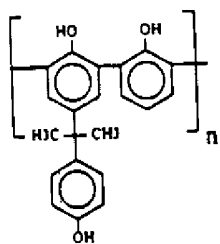
C)

式 4 或 5 酚系化合物

4)



5)



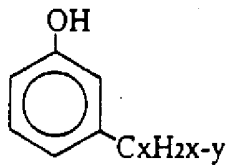
五、發明說明(4)

其中 m 及 n 具有 2 - 20 之值；

D)

式 6 酚系化合物

6)



其中

x 具有 12 - 20 之值，及

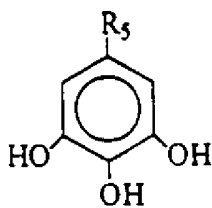
y 具有 1 - 7 之值，

或其衍生物；

E)

式 7 多官能酚系化合物

7)



其中 R₅ 代表氫原子、烷基、烯丙基、胺基、受保護的胺基

(例如受碳酸第三丁酯所保護)、羧基、羥基、酯基或硫

醇基；或

F)

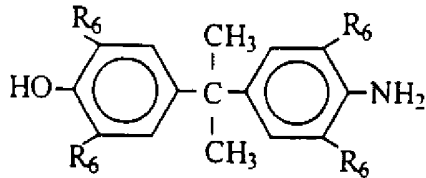
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

水
訂

五、發明說明(5)

式8具有胺基的酚系化合物

8)

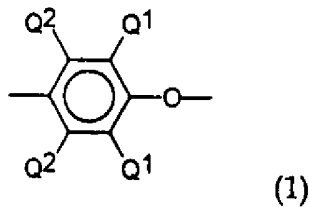


其中 R₆ 互相獨立地代表氫原子、烷基或亞甲基酚基。

再分配反應較佳係於當作溶劑的甲苯或甲苯／醇類混合物中進行。再分配反應可在有或無觸媒之存在下進行。較佳的觸媒係二苯醌化合物如 3, 3', 5', 5' - 四甲基 - 4, 4' - 二苯醌。

聚苯醌類

本發明中所用的聚苯醌類 (PPE) 係為知的聚合物，包括數個式(1)結構單元



其中在各獨立的結構單元中，各 Q¹ 係獨立地為鹵素、伯或仲低級烷基 (即是，含高至 7 個碳原子的烷基)、苯基、鹵烷基、胺烷基、烴氧基或鹵烴氧基，其中至少兩個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(6)

碳原子分開鹵素和氧原子；及各 Q^2 係獨立地為氫、鹵素、伯或仲低級烷基、苯基、鹵烷基、烴氧基或鹵烴氧基，如 Q^1 所定義者。更常的是各 Q^1 為烷基或苯基，尤其是 C_{1-4} 烷基，及各 Q^2 為氫。

均聚物及共聚物 P P E 皆包括在內。較佳的均聚物係那些含有 2, 6 - 二甲基 - 1, 4 - 苯醌單元。亦包含在內的是含有由接枝乙烯單體或聚合物如苯乙烯及彈性體所製備的 P P E，以及偶合的 P P E，其中偶合劑如低分子量聚碳酸酯、醌、雜環及配方依已知方式與二 P P E 鏈之烴基反應，而產生較高分子量的聚合物，提供一實質上無 O H 基殘留的部份。

P P E 大體上具有數量平均分子量範圍為約 2, 000 - 40, 000，及重量平均分子量範圍約 3, 000 - 80, 000，如由膠透層析術所測量者。它的固有黏度最常在約 0.05 - 0.6 dl. / g. 的範圍內，如於 25 °C 氯仿中所測量的。然而可以使用具有高分子量的聚苯醌類，例如具有分子量高至 300, 000 者。

藉氧化偶合至少一個單烴基芳族化合物如 2, 6 - 二甲苯酚或 2, 3, 6 - 三甲基酚而典型製備 P P E。通常採用觸媒系統用於該偶合，它們典型上含有至少一個重金屬化合物如銅、錳或鈷化合物，通常與不同的其它材料組合。

對於許多目的而言特別有用的 P P E 係那些包括分子

(請先閱讀請背面之注意事項再填寫本頁)

第

訂

五、發明說明(7)

具有至少一個含胺烷基端基者。胺烷基典型上係位於羥基的鄰位。可藉併入適當的伯或仲單胺如二正丁胺或二甲胺當作氧化偶合反應混合物中的一者而獲得含有該端基的產物亦常出現的是 4-羥基聯苯基端基，典型上由反應混合物獲得，該反應混合物中有出現副產品二苯醌，尤其在銅-鹵化物-仲或叔胺系統中。可觀比例的聚合物分子，典型上與聚合物的 90 重量% 一樣多，可含有至少一個該含胺烷基端基及 4-羥基聯苯基端基。

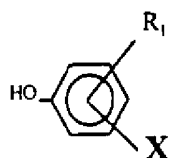
熟悉技藝者由上述說明將明瞭本發明所意欲使用的聚苯醌類係包括所有目前已知者，與結構單元或附屬的化學特徵之變化無關。

酚系化合物

本發明涉及使用不同種類的酚系化合物：

A) 式 2 酚系化合物

2)



其中 R₁ 代表氫原子或烷基，及 X 代表烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基，其中當 X 代表羥基或酯基時 R₁ 係烯丙基，其中 X 可經一烷基而與酚環分開，且其中連接於酚環的烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(8)

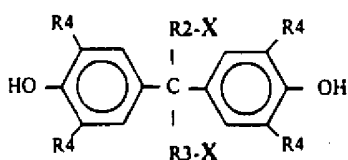
基中碳原子總數係不超過六；

群 A 之酚系化合物的適合例子是 (4-羥苯基) 乙酸，(4-羥苯基) 辛酸，(4-羥苯基) 丙酸，或剛剛所提之酸的甲酯，酪胺或胺基被碳酸第三丁酯所保護的酪胺，4-羥苯醇，(4-羥苯基) 乙醇，2-烯丙基酚或 2-烯丙基-6-甲基酚。

用此型的酚系化合物可以由簡單方式獲得新穎的聚苯醚，具有中等分子量且有反應性端基。該聚苯醚可用於進一步的合成或用於摻合其它成分。

B) 式 3 雙酚化合物

3)



其中各 X 与其它 X 互相獨立，代表氫原子、烯丙基、胺基、受保護的胺基 (例如受碳酸第三丁酯所保護)、羧基、羥基、酯基或硫醇基，條件是不超過一個 X 基代表氫原子，R2 係 R3 代表氫原子或具有 1-6 個碳原子的烷基，且各 R4 与其它 R4 互相獨立，代表氫原子、甲基或乙基；

適合的例子是 4,4'-雙(4-羥苯基)戊酸；剛剛所提之戊酸的甲酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

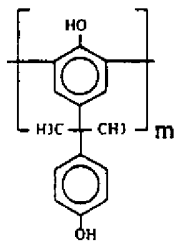
五、發明說明(9)

較佳為所有的酚環在酚系羥基的鄰位上經兩個烷基所
 雙重烷基化，較佳經兩個甲基或乙基。此不僅對於群B的
 雙酚系化合物係有效的而且對於所有其它類別的酚系化
 合物亦有效的。

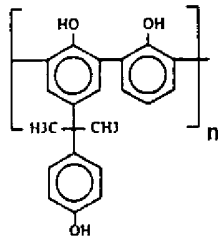
使用此型的酚系化合物會產生新穎聚苯醚，其可用於
 各種利用。

C) 式 4 或 5 酚系化合物

4)



5)



其中 m 及 n 具有 2 - 20 之值；

式 4 及 5 的酚系化合物為可由市場上取得的產品，其
 可依環境友善的方式製備得。使用此群的酚系化合物會產
 生新穎聚苯醚，其當作添加劑用於黏合劑、密封劑、熱固
 物、苯乙烯樹脂、聚烯烴及含標準 P P E 的樹脂組成物中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

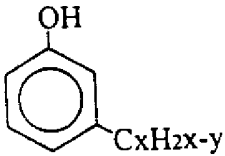
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (10)

。

D) 式 6 酚系化合物

6)



其中

x 具有 1 2 - 2 0 之值，及

y 具有 1 - 7 之值，

或其衍生物；

此群的酚系化合物係市場上可取得的 CARDANOL® 產品。具有式 6 的 Cardanol® 酚塑料，其中 x = 1 5 及 y = 約 3。Cardanol 酚塑料實際上係一種平均具有 2 個雙鍵的異構物之混合物。Cardanol 酚塑料連接於 P P E 而產生軟片段，其改善 P P E 材料的流動性以及與非極性成分如聚烯烴或橡膠成分的相容性。Cardanol 酚系衍生物 (Cardolite 公司製) 的一些例子是反應性稀釋劑及撓性樹脂 (例如 N C - 5 1 3、N C - 5 1 4、N C - 5 1 4 L V)、環氧酚醛清漆樹脂 (例如 N C - 5 4 7) 及苯烷胺硬化劑 (例如 N C - 5 4 0、N C - 5 4 1、N C - 5 5 6、N C - 5 5 8、N C - 5 5 9、N C - 5 6 0)。提出如下的環氧酚醛清漆以便說明

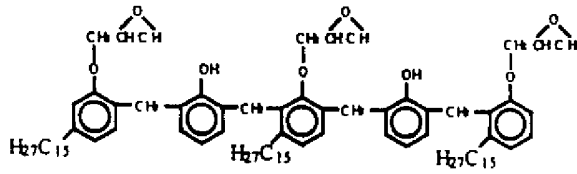
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

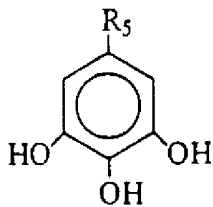
五、發明說明 (11)



以此型酚系化合物所官能化的 P P E 係可用於多重應用中，於黏合劑、密封劑、熱固物、苯乙烯樹脂、聚烯烴、聚合物摻合物中，提供改良的流動性、黏性、反應性、氧化穩定性及熱性質。

E) 式 7 多官能酚系化合物

7)



其中 R₅ 代表氫原子、烷基、烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基。

使用多官能酚塑料於 P P E 再分配中會產生分枝聚合物。例如五倍子酚及其衍生物如五倍子酸或十二基 - 3, 4, 5 - 三羥基苯甲酸會產生分枝的 P P E，當於再分配期間有效地併合時。

由分子量的增加可證明有效的分枝 / 鏈延長 (實例

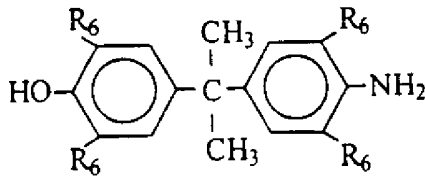
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂

五、發明說明 (12)

10) , 其與先前技藝的再分配反應期間所預期的相反。分枝的 P P E 可當作 P P E 材料的流動促進劑。當 R 5 為羧基時，其亦可用於黏合劑、密封劑、熱固物等中。

F) 式 8 具有胺基的酚系化合物



其中 R₆ 各互相獨立代表氫原子、烷基或亞甲基酚基。

利用式 8 的酚系化合物可以獲得新穎的聚苯醚，具有反應性胺基。該新穎聚苯醚可當作添加劑用於黏合劑、密封劑或熱固物中或當作相容化添加劑用於包含 P P E 及其它聚合物的聚合物摻合物中。

可以將胺基保護，例如用碳酸第三丁酯，而改善併合。

製程條件及其它變數

觸媒

在本發明的再分配反應中，可以使用已知適合再分配反應的所有種類觸媒及 / 或引發劑。適合的觸媒及 / 或引發劑係過氧化物如苯醌過氧化物、醌化合物如 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - 1, 4 - 二苯醌、含過渡金屬的錯合物及胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (13)

較佳的觸媒係 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - 1, 4 - 二苯醌。亦較佳為使用具有龐大基的二苯醌化合物以防止觸媒併入聚苯醚中。

令人驚異地，已發現觸媒及 / 或引發劑之存在係非經常必要的。亦已發現特別是用以上的型 B 化合物係不需要有觸媒之存在。

觸媒的用量較佳係佔聚苯醚的約 0 至 10 重量 %。

促進劑

已發現特殊族群的化合物可促進再分配反應，該化合物通常被稱為相轉移觸媒。此特別是在再分配反應中使用極性酚系化合物的場合。申請專利範圍第 1 項的所有酚系化合物，除了那些敘述於部分 D 外，係極性酚系化合物。適合的促進劑係銨鹽如三 (C 8 - C 10 烷基) 甲基氯化銨、磷鹽、皇冠醚、克里巴坦 (kryptands) 及聚伸烷基醚。

溶劑

可以使用聚苯醚之再分配反應所已知的所有溶劑種類。較佳的溶劑係甲苯或甲苯與醇類如甲醇之混合物。當使用甲苯和甲醇之摻合物時，甲苯對於甲醇的體積比例係選自於 1 : 0.01 和 1 : 0.5 之間。聚苯醚的濃度通當是選自於 1 - 75 重量 % 之間，更佳 10 - 40 重量 %。

亦可以使用一般實際製備 P P E 的方法中所形成的聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (14)

苯醚溶液，不需要預處理（如分離及／或純化）。適合的方法係敘述 U S 3, 306, 874 及 U S 3, 306, 875 中。

反應溫度

反應溫度係選自於 20 - 150 °C 之間，較佳 60 - 80 °C 之間。

反應氣氛

大體上，在空氣下與氮氣氣氛比較（實例 2 對 3 b），轉化率約 20 % 較高。此可能因為同時氧化偶合酚塑料和聚苯醚以及將還原形式的 T M D Q（雙酚）氧化回到氧化形式（二苯醌）。當使用含有雙鍵的酚塑料如 2 - 烯丙基酚及／或過氧化物當作觸媒時，應避免空氣。

分離

可用兩種基本選擇來分離聚苯醚再分配反應後的產品：沈澱或蒸發溶劑混合物。可藉沈澱於聚苯醚非溶劑（例如甲醇）中而分離再分配反應後的反應產品。但是沈澱作用可能會損失能溶於非溶劑內的官能化聚苯醚低聚物。當使用極性酚系化合物及低分子量聚苯醚於再分配反應時，蒸發係最佳的選擇。當使用高分子量聚苯醚及低極性酚塑料時係有利於沈澱作用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

五、發明說明 (15)

最適宜條件

於所有的以下條件下之觀察下，將超過 90% 的酚系化合物併入聚苯醚中：

- 聚苯醚與式 3 酚系化合物反應，其中酚環之鄰位係被甲基或乙基所雙取代，及基 X 係經由至少二個碳原子與酚環分開；又

- 酚系化合物具有分子量不超過 400 克 / 莫耳，較佳不超過 300 克 / 莫耳；及

- 再分配反應係於甲苯和甲醇之混合物（具有 1 - 30 體積 % 的甲醇）中或於甲苯中在相轉移觸媒如三（C8 - C10 烷基）甲基氯化銨當作促進劑的存在下進行；

- 使用二苯醌，較佳為 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - 4, 4' - 二苯醌當作觸媒；及

- 選擇酚系化合物的莫耳量使其為 0.9 至 1.1 倍於反應溶液中聚苯醚單元的基體之莫耳量。

二苯醌的濃度較佳為溶液中聚苯醚的 0.8 - 1.2 重量 %。

實例

實例 1

在此實例及以下實例中，已經使用具有不同分子量的聚（2, 6 - 二甲基 - 1, 4 - 苯醚）（PPE）。

於 60 °C 攪拌下，將 30 克 PPE（Mw = 46300 克 / 莫耳，氯仿，GPC，聚苯乙烯標準）溶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

衣

訂

五、發明說明 (16)

於 300 毫升甲苯中。分開地，將 3.76 克 (5 莫耳每 P P E) 4, 4' - 雙 (4 - 羥苯基) 戊酸 (13.15 毫莫耳) 溶於 30 毫升甲醇中及加到 P P E 溶液內。之後，添加 0.3 克 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - 4, 4' - 二苯醌 (1.25 毫莫耳) 及在 60 °C 攪拌下使混合物反應 3 小時。然後，用 10 倍甲醇使反應混合物沈澱，沈澱，清洗及於 70 °C 真空下乾燥固態聚合物過夜。藉 G P C 測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為 18700 克 / 莫耳。根據 1 H - N M R 判定官能度含量。計算已經實際併入聚苯醌內的酚之百分率。此案例中其為： 27 %。

依此程序將以下的酚塑料用於 P P E 再分配反應： 4, 4' - 雙 (4 - 羥苯基) 戊酸 (5 莫耳 % 每 P P E ; 27 %) ; (4 - 羥苯基) 乙酸 (10 莫耳 % 每 P P E ; 9 %) ; 上述戊酸的甲酯 (5 莫耳 % 每 P P E ; 29 %) ; 酪胺 (5 莫耳 % 每 P P E ; 22 %) 或受碳酸第三丁酯保護的酪胺 (5 莫耳 % 每 P P E ; 27 %) ; (4 - 羥苯基) 乙醇 (5 莫耳 % 每 P P E ; 35 %) 。給予上述酚系化合物的相對量及酚的併合度，如在各酚後的括弧內。甲苯對甲醇的相對量係由 10 : 1 改變成 9.5 : 0.5。

作為比較而嘗試用 (4 - 羥苯基) 辛酸 (10 莫耳 % 每 P P E ; 甲苯對甲醇比例 9.5 : 0.5) 再分配 P P E 。沒有偵測到此酚系化合物在 P P E 中有任何併合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

五、發明說明 (17)

用 (4 - 羥苯基) 乙醇 (10 莫耳 % 每 P P E) 重複此實例之實驗。甲苯對甲醇的相對量係 9 : 1。由此系列改變各實驗的 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - 4, 4' 二苯醌 (T M D Q)。測量產生的併合百分率。結果示於下。

T M D Q 之濃度 (每 10 克 P P E 有幾克)	所併入的酚之重 量百分率 (%)
0 . 5	1 9
1	2 6
2	2 3
5	2 7
1 0	2 3

實例 2

於 60 °C 攪拌下，將 10 克 P P E (M w = 56100 克 / 莫耳) 溶於 100 毫升甲苯中。分開地，將 0.74 克 (5 莫耳每 P P E) 4, 4' - 雙 (3, 5 - 二甲基 - 4 - 羥苯基) 戊酸 (2.14 毫莫耳) 溶於 10 毫升甲醇中及加到 P P E 溶液內。之後，添加 0.033 克 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - 4, 4' - 二苯醌 (0.14 毫莫耳)。在 1 及 2 小時的反應時間後，再度添加 T M D Q，及在 60 °C 攪拌下使混合物反應 3 小時。然後，用 10 倍甲醇使反應混合物沈澱，過濾，清

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (18)

洗及於 70 °C 真空下乾燥固態聚合物過夜。藉 G P C 測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為 15800 克 / 莫耳。測得 68 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 3 a

重複實例 2 之程序，但用少於三倍的戊酸衍生物。M w (G P C) 為 17700 克 / 莫耳。測得 99 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 3 b

重複實例 3 a 之程序，用氮氣氣氛代替空氣。測得 80 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 3 c (比較例)

重複實例 2 之程序，但不用甲醇當作共溶劑。沒有發生再分配，即是反應後 P P E 中沒有發現戊酸。此顯示於實例 2 之反應條件下使用溶劑摻合物代替單一溶劑能提供明顯的優點。

然而以下實例中的許多顯示不用共溶劑也十分頻常可能獲得良好結果 (高百分率的酚之併合) 。

實例 4

於 60 °C 攪拌下，將 30 克 P P E (M w = 56100 克 / 莫耳，氣仿，G P C，聚苯乙烯標準) 溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

於300毫升甲苯中。分開地，將0.754克4,4'-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)戊酸(2.19毫莫耳)溶於15毫升甲醇中及加到PPE溶液內。之後，添加0.3克3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯醌(1.25毫莫耳)及在60℃攪拌下使混合物反應8小時。然後，將反應混合物分成兩部分。第一部分：在旋轉蒸發器中蒸發溶劑及在70℃真空下乾燥固態聚合物過夜。第二部分：用10倍甲醇使反應混合物沈澱及於真空下乾燥。併含量為98重量%蒸發過樣品及90%沈澱樣品。

實例5

於60℃攪拌下，將10克PPE(Mw = 23300克/莫耳，氯仿，GPC，聚苯乙烯標準)溶於46毫升甲苯中。分開地，將16.7克雙酚A聚合物樹脂(13.92毫莫耳)溶於6毫升甲醇中及加到PPE溶液內。之後，添加0.1克3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯醌(0.42毫莫耳)及在60℃攪拌下使混合物反應5小時。然後，在旋轉蒸發器中蒸發溶劑及在70℃真空下乾燥固態聚合物過夜。藉GPC測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為20300克/莫耳。測得25重量%的酚系化合物之併合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

實例 6

於 60 °C 攪拌下，將 10 克 P P E (M w = 46300 克 / 莫耳，氯仿，G P C，聚苯乙烯標準) 溶於 46 毫升甲苯中。然後，將 1.2 克 3 - (正五 - 8 - 癸基) 酚 [Cardanol 酚塑料] (4 毫莫耳) 加到 P P E 溶液內。之後，添加 0.1 克 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - 4, 4' - 二苯醌 (0.42 毫莫耳) 及在 60 °C 攪拌下使混合物反應 3 小時。然後，用 10 倍甲醇使反應混合物沈澱，過濾，清洗及於 70 °C 真空下乾燥固態聚合物過夜。測得 1.8 重量 % 的酚系化合物之併合。

於實例 6 的反應條件下用以下龐大酚塑料於 P P E 再分配反應：

酚	併合 %
4 - 己基間苯二酚	2.0
Cardanol 酚塑料	1.8
維生素 E *	0
N-(4-羥苯基)硬脂醯胺 *	0
Irganox 3052*	0
Irganox 565*	0

* 比較例。

實例 7 及 8 顯示經由再分配的烯丙基官能度之併合及酚塑料之反應性係視環的烷化及 T M D Q 的存在而定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

實例 7

於 60 °C 攪拌下，將 10 克 P P E (M w = 23300 克 / 莫耳，氯仿，G P C，聚苯乙烯標準) 溶於 46 毫升甲苯中。之後，將 0.62 克 2 - 烯丙基 - 6 - 甲基酚 (4.19 毫莫耳) 及 0.1 克 T M D Q (0.42 毫莫耳) 加到 P P E 溶液內，及於氮氣氣氛和 60 °C 攪拌下使 T M E Q 混合物反應 2 小時。然後，用 10 倍甲醇使混合物沈澱，過濾，用甲醇清洗及於 70 °C 真空下乾燥過夜。藉 G P C 測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為 17000 克 / 莫耳。測得 52 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 7 a

重複實例 7 之程序，但是將 2 - 烯丙基 - 6 - 甲基酚分成三部分各在一小時後加入。M w (G P C) 為 17100 克 / 莫耳。測得 43 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 8

反應條件及分離係如實例 7 中，但是用 2 - 烯丙基酚當作酚塑料。藉 G P C 測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為 17300 克 / 莫耳。測得 48 重量 % 的酚系化合物之併合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

實例 8 a

重複實例 8 之程序，但是將 2 - 烯丙基酚分成三部分各在一小時後加入。Mw (GPC) 為 18700 克 / 莫耳。測得 39 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 7 b 及 8 b，重複實例 7 及 8，不用 TMDQ。沒有測到併合的酚塑料。

實例 9

於 60 °C 攪拌下，將 10 克 PPE (Mw = 23300 克 / 莫耳，氯仿，GPC，聚苯乙烯標準) 溶於 46 毫升甲苯中。之後，將 0.95 克胺基 - BPA (4.19 毫莫耳) 及 0.1 克 TMDQ (0.42 毫莫耳) 加到 PPE 溶液內，及於氮氣氣氛和 60 °C 攪拌下使 TMEQ 混合物反應 2 小時。然後，用 10 倍甲醇使混合物沈澱，過濾，用甲醇清洗及於 70 °C 真空下乾燥過夜。藉 GPC 測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為 18600 克 / 莫耳。測得 23 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 10

於 60 °C 攪拌下，將 10 克 PPE (Mw = 23300 克 / 莫耳，氯仿，GPC，聚苯乙烯標準) 溶於 46 毫升甲苯中。之後，將 0.15 克五倍子酸 - 1 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (23)

水合物 (0 . 8 0 毫莫耳) 及 0 . 1 克 T M D Q (0 . 4 2 毫莫耳) 加到 P P E 溶液內，及於氮氣氣氛和 6 0 ° C 攪拌下使 T M E Q 混合物反應 2 小時。然後，用 1 0 倍甲醇使混合物沈澱，過濾，用甲醇清洗及於 7 0 ° C 真空下乾燥過夜。藉 G P C 測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為 3 5 0 0 0 克 / 莫耳。測得 4 2 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 1 1

於 2 0 ° C 攪拌下，將 1 0 克 P P E (M w = 4 6 3 0 0 克 / 莫耳，氣仿，G P C，聚苯乙烯標準) 及 0 . 3 克 (4 - 羥苯基) 苯醇 (2 . 4 2 毫莫耳) 溶於 2 5 0 毫升甲苯中。之後，添加 0 . 3 克 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - 四甲基 - 4 , 4 ' - 二苯醌 (1 . 2 5 毫莫耳) ，及於 2 0 ° C 攪拌下使混合物反應 2 4 小時。然後，用 1 0 倍甲醇使反應混合物沈澱，過濾，清洗及於 7 0 ° C 真空下乾燥固態混合物過夜。測得 2 7 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 1 2

在 1 1 0 ° C 重複相同於實例 1 1 之實驗。測得 2 0 重量 % 的酚系化合物之併合。與實例 1 2 比較，發現此案例具有較低的分子量，因此一大部分的低分子量官能化 P P E 低聚物部分經由沈澱而損失了。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (24)

實例 1 3

於 110 °C 攪拌下，將 10 克 P P E (M w = 46300 克 / 莫耳，氯仿，G P C，聚苯乙烯標準) 及 0.3 克 (4 - 羥苯基) 苄醇 (2.42 毫莫耳) 溶於 250 毫升甲苯中。之後，添加 0.3 克 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - 4, 4' - 二苯醌 (1.25 毫莫耳)，及於 110 °C 攪拌下使混合物反應 24 小時。然後，用 10 倍甲醇使反應混合物沈澱，過濾，清洗及於 70 °C 真空下乾燥固態混合物過夜。測得 4 重量 % 的酚系化合物之併合，相對於 24 小時後 20 重量 % 的併合。

實例 1 4 a

於 80 °C 攪拌下，將 10 克 P P E (M w = 23300 克 / 莫耳，氯仿，G P C，聚苯乙烯標準) 溶於 46 毫升甲苯中。之後，將 0.31 克 4, 4' - 雙 (3, 5 - 二甲基 - 4 - 羥苯基) 戊酸 (0.90 毫莫耳) 加到 P P E 溶液內，及在氮氣氣氛及 80 °C 攪拌下使混合物反應 6 小時。然後，在旋轉蒸發器中蒸發溶劑及在 70 °C 真空下乾燥固態聚合物過夜。藉 G P C 測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為 29900 克 / 莫耳。測得 56 重量 % 的酚系化合物之併合。

此實例證明可以在沒有觸媒的存在下作再分配反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

實例 1 4 b

於 80 °C 攪拌下，將 20 克 P P E (M w = 23300 克 / 莫耳，氫仿，G P C，聚苯乙烯標準) 溶於 46 毫升甲苯中。之後，將 0.64, 4'-雙 (3, 5-二甲基-4-羥苯基) 戊酸 (1.73 毫莫耳) 及 0.2 克 T M D Q (0.84 毫莫耳) 加到 P P E 溶液內，及於氮氣氣氛和 80 °C 攪拌下使混合物反應 6 小時。然後，在旋轉蒸發器中蒸發溶劑及在 70 °C 真空下乾燥固態聚合物過夜。藉 G P C 測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為 19200 克 / 莫耳。測得 71 重量 % 的酚系化合物之併合。

實例 1 4 c

於 80 °C 攪拌下，將 20 克 P P E (M w = 23300 克 / 莫耳，氫仿，G P C，聚苯乙烯標準) 溶於 46 毫升甲苯中。之後，將 0.64, 4'-雙 (3, 5-二甲基-4-羥苯基) 戊酸 (1.73 毫莫耳)、0.2 克 (C 8 - C 10 烷基) - 甲基氯化銨及 0.2 克 T M D Q (0.84 毫莫耳) 加到 P P E 溶液內，及於氮氣氣氛和 80 °C 攪拌下使混合物反應 6 小時。然後，在旋轉蒸發器中蒸發溶劑及在 70 °C 真空下乾燥固態聚合物過夜。藉 G P C 測量及以聚苯乙烯表示而獲得平均重量分子量為 17800 克 / 莫耳。測得 94 重量 % 的酚系化合物之併合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(26)

此實例證明可以使用相轉移觸媒如三(C8-C10烷基)-甲基氯化銨代替TMDQ。

實例15

由在甲苯中的2,6-二甲基酚聚合PPE,依照已知的方式於氧之存在下由銅/胺錯合物所催化。所得之混合物含有20重量%的PPE聚合物、1重量%的3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯醌及水(副產品)及催化系統的成分。每PPE添加1莫耳%4,4'-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)戊酸到反應混合物中,及用10倍甲醇使反應混合物沈澱,過濾,清洗及於70℃真空下乾燥固態混合物過夜。酚塑料的併含量為94重量%。

此實例證明可以使用工業反應所獲得PPE溶液形式,不需要對PPE作預處理或分離。

此專利申請案所提及的全部專利案係併於本文中作參考。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 聚苯醚類之再分配法及具有新穎結構之聚苯醚類)

本發明關於一種聚苯醚類之再分配方法，其係藉使聚苯醚於溶液中與酚系化合物反應，其中使用特殊酚系化合物。再分配反應可在甲苯或甲苯/醇摻合物中進行。反應可在有或無觸媒之存在下進行。利用一種使聚苯醚於溶液中與酚系化合物反應而再分配聚苯醚的方法，其中聚苯醚與式 3 酚系化合物反應，其中酚環之鄰位係被甲基或乙基所雙取代，及基 X 係經由至少二個碳原子與酚環分開，又酚系化合物具有分子量不超過 400 克/莫耳，較佳不超過 300 克/莫耳，及再分配方法係於甲苯和甲醇之混合物 (具有 1-30 體積% 的甲醇) 中或於甲苯中在相轉移觸媒如三 (C8-C10 烷基) 甲基氯化銨當作促進劑的存在下進行，及使用二苯醌，較佳為 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯醌當作觸媒，及選擇酚系化合物的莫耳量使其為 0.9 至 1.1 倍於反應溶液內聚苯醚中的單體單元之莫耳量，超過 90% 的酚系化合物可併入聚苯醚中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱: Redistribution of polyphenylene ethers and polyphenylene ethers with novel structure)

The present invention deals with the distribution of polyphenylene ethers

1. by reacting the polyphenylene ether in solution with a phenolic compound, wherein special phenolic compounds are used. The redistribution reaction can be performed in toluene or in toluene/alcohol blends. The reaction can be run in the presence or the absence of a catalyst. By using a process for the redistribution of polyphenylene ethers by reacting the polyphenylene ether in solution with a phenolic compound, wherein the polyphenylene ether is reacted with a phenolic compound with formula 3 wherein the phenolic rings are disubstituted with methyl groups or ethyl groups in the ortho positions and the group X is separated from the phenolic ring through at least two carbon atoms and the phenolic compound has a molecular weight of not more than 400 g/mol, preferably not more than 300 g/mol and the redistribution is performed in a mixture of toluene and methanol with 1-30 volume % of methanol or in toluene in the presence of a phase transfer catalyst such as tri (C8-C10 alkyl) methyl ammonium chloride as a promoter; and a diphenoquinone, preferably of 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-diphenoquinone is used as a catalyst and the molar concentration of the phenolic compound is chosen between 0.9 to 1.1 times the molar quantity of monomeric units in the polyphenylene ether in the reaction solution, more than 90 % of the phenolic compound can be incorporated in the polyphenylene.

訂

本

六、申請專利範圍

附件一：第 87101183 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

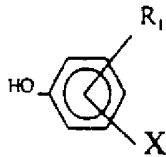
民國 89 年 12 月修正

1. 一種聚苯醚類之再分配方法，其係藉使聚苯醚於溶液中與酚系化合物反應，其中酚系化合物係選自下列者：

A)

式 2 酚系化合物

2)



其中 R 1 代表氫原子或烷基，而 X 代表烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基，其中當 X 代表羥基或酯基時 R 1 係烷基，其中 X 可經由一烷基而與酚環分開，及其中連接於酚環的烷基之碳原子總數係不超過六；

B)

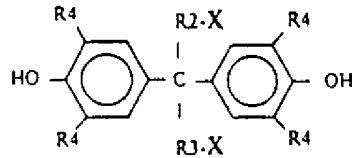
式 3 雙酚化合物

3)

（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

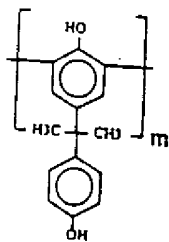


其中各 X 與其它 X 互相獨立，代表氫原子、烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基，條件是不超過一個 X 基代表氫原子，R 2 係 R 3 代表氫原子或具有 1 - 6 個碳原子的烷基，且各 R 4 與其它 R 4 互相獨立，代表氫原子、甲基或乙基；

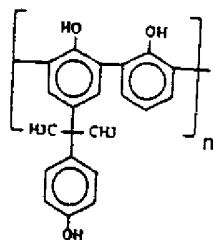
C)

式 4 或 5 酚系化合物

4)



5)



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

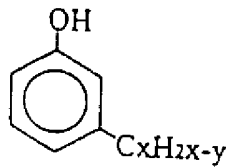
六、申請專利範圍

其中 m 及 n 具有 2 - 20 之值；

D)

式 6 酚系化合物

6)



其中

x 具有 12 - 20 之值，及

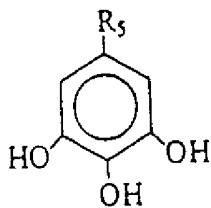
y 具有 1 - 7 之值，

或其衍生物；

E)

式 7 多官能酚系化合物

7)



其中 R 5 代表氫原子、烷基、烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基；或

F)

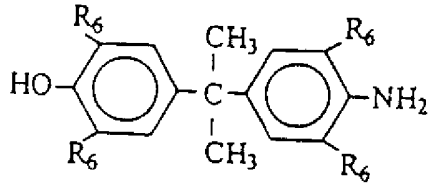
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · · · · · 訂 · · · · · 總

六、申請專利範圍

式 8 具有胺基的酚系化合物

8)



其中 R 6 互相獨立地代表氫原子、烷基或亞甲基酚基。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用具有式 3 的酚系化合物，其中 R 2 及 R 3 代表不超過四個碳原子的烷基，R 4 代表甲基，及 X 代表羧基或羥基。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中再分配方法係於甲苯或甲苯 / 醇摻合物中進行。

4 . 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中再分配方法係二苯醌觸媒如 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - 4, 4' - 二苯醌之存在下進行，量為 0 - 10 重量 % (相對於聚苯醌量)。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚苯醌在溶液中的濃度係介於 1 - 75 重量 % 之間，較佳介於 10 - 40 重量 % 之間。

6 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中溶劑係為甲苯和甲醇之混合物，甲苯對甲醇的體積比例係介於 1 : 0.01 至 1 : 0.5 之間。

7 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中再分配反應

(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

係於促進劑之存在下進行，該促進劑選自於普通的相轉移觸媒，如銨鹽，像三（C 8 - C 1 0 烷基）甲基氯化銨、鎘鹽、皇冠醚、克里巴坦（kryptands）及聚伸烷基醚。

8 . 一種聚苯醚類之再分配方法，其係藉使聚苯醚於溶液中與酚系化合物反應，其中聚苯醚與式 3 酚系化合物反應，其中酚環之鄰位係被甲基或乙基所雙取代，及基 X 係經由至少二個碳原子與酚環分開，又酚系化合物具有分子量不超過 4 0 0 克 / 莫耳，及再分配反應係於甲苯和甲醇之混合物（具有 1 - 3 0 體積 % 的甲醇）中或於甲苯中在相轉移觸媒如三（C 8 - C 1 0 烷基）甲基氯化銨當作促進劑的存在下進行，及使用二苯醌，較佳為 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - 四甲基 - 4 , 4 ' - 二苯醌當作觸媒，及選擇酚系化合物的莫耳量使其為 0 . 9 至 1 . 1 倍於反應溶液中聚苯醚的單體單元之莫耳量。

9 . 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該酚系化合物具有分子量不超過 3 0 0 克 / 莫耳。

1 0 . 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中再分配反應係於 0 . 8 - 1 . 2 重量 % 的 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - 四甲基 - 4 , 4 ' - 二苯醌之存在下進行，該量係以相對於溶液中聚苯醚之重量來計算。

1 1 . 一種聚苯醚，其具有選自下列之酚系化合物所衍生之基團：

A)

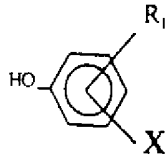
式 2 酚系化合物

(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

2)

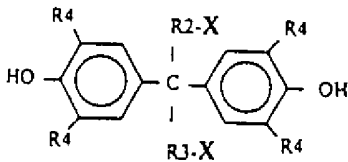


其中 R 1 代表氫原子或烷基，而 X 代表烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基，其中當 X 代表羥基或酯基時 R 1 係烷基，其中 X 可經由一烷基而與酚環分開，及其中連接於酚環的烷基之碳原子總數係不超過六；

B)

式 3 雙酚化合物

3)



其中各 X 與其它 X 互相獨立，代表氫原子、烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基，條件是不超過一個 X 基代表氫原子，R 2 係 R 3 代表氫原子或具有 1 - 6 個碳原子的烷基，且各 R 4 與其它 R 4 互相獨立，代表氫原子、甲基或乙基；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 線

4338837

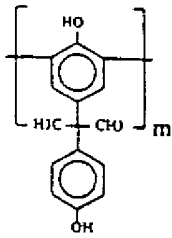
A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

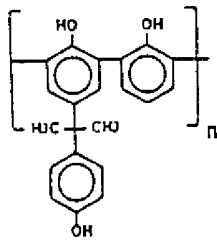
C)

式 4 或 5 酚系化合物

4)



5)

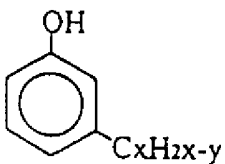


其中 m 及 n 具有 2 - 20 之值；

D)

式 6 酚系化合物

6)



其中

x 具有 12 - 20 之值，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

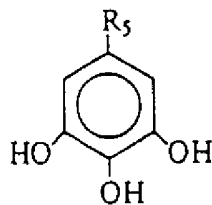
y 具有 1 - 7 之值，

或其衍生物；

E)

式 7 多官能酚系化合物

7)

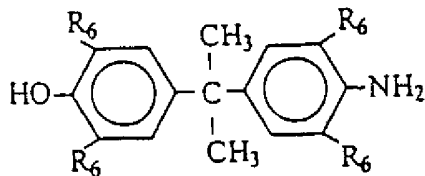


其中 R 5 代表氫原子、烷基、烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基；或

F)

式 8 具有胺基的酚系化合物

8)



其中 R 6 互相獨立地代表氫原子、烷基或亞甲基酚基。

（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

附件一：第 87101183 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

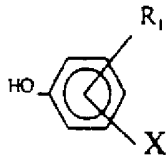
民國 89 年 12 月修正

1. 一種聚苯醚類之再分配方法，其係藉使聚苯醚於溶液中與酚系化合物反應，其中酚系化合物係選自下列者：

A)

式 2 酚系化合物

2)



其中 R 1 代表氫原子或烷基，而 X 代表烯丙基、胺基、受保護的胺基（例如受碳酸第三丁酯所保護）、羧基、羥基、酯基或硫醇基，其中當 X 代表羥基或酯基時 R 1 係烷基，其中 X 可經由一烷基而與酚環分開，及其中連接於酚環的烷基之碳原子總數係不超過六；

B)

式 3 雙酚化合物

3)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線