

# 公告本

申請日期	89.5.4
案號	89108491
類別	C08G 63/13, C09K 11/00

A4  
C4

593410

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	液晶聚合物
	英文	LIQUID CRYSTAL POLYMER
二、發明 人 創作	姓名	1. 上野隆三                      2. 北山雅也 3. 米谷起一                      4. 濱崎泰平 5. 淺原素紀(淺原素紀)
	國籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 日本國兵庫縣西宮市南鄉町 10-27 2. 日本國兵庫縣寶塚市山本東 3-76 3. 日本國大阪府池田市滿壽美町 2-19 4. 日本國兵庫縣伊丹市瑞原 3-35-1 5. 日本國兵庫縣冰上郡山南町谷川 1091-2
	姓名 (名稱)	上野製藥應用研究所股份有限公司
	國籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中心區高麗橋 2 丁目 4 番 8 號
	代表人 姓名	上野隆三

裝  
訂  
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權  
 1999年5月7日 特願平 11-127328(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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 1 )

### [技術領域]

本發明為有關於液晶聚合物、液晶聚合物組成物以及其成型品。

### [背景技術]

近年來，對塑膠之高性能化之要求日益增高，已開發有多數具有各種新性能的聚合物，其中具有光學各向異性的液晶聚合物因具有優異的機械性性質而頗受注目。尤其以對羥基苯甲酸或其衍生物為中心所形成由芳族聚酯而成的液晶聚合物，在機械性性質、電氣性性質及耐熱性、熱安定性方面優異；而被採用在機械零件、電氣·電子零件、汽車零件、食器等各種領域。

此種液晶聚合物具有如例如射出成型者，稍受剪切力即容易取向(orientation)的性質，在成型時之流動方向(MD：縱向)及與其成直角的方向(TD：橫向)，在成型時所產生的收縮率有差異，機械性強度之各向異性(anisotropic)亦大，成型品中如具有熔合(weld)部份，有熔合部份強度較弱的問題。

為解決成型時的各向異性，自古以來採用各種之方法。

例如，在日本專利特公平 5-38007 號公報中揭示有使特定之化合物進行縮聚以製造芳族聚酯時，在反應系中添加 1,3,5-三羥基苯、3,5-二羥基苯甲酸、5-羥基異酞酸或具有此等功能性衍生物等之多官能基化合物使之反應的方法。依據特公平 5-38007 公報謂，1,3,5-三羥基苯等係空間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 2 )

位阻現象小，富於反應性，給予熱安定性良好的聚合物的原料，藉由此方法所得的芳族聚酯係可改善成型性及各向異性者。

又，在特開平 5-331275 號公報中記載有，藉由在聚酯樹脂中調配針狀氧化鈦或由針狀硼酸鋁而成的晶鬚可改善樹脂之熔接強度。

然而，依據此等方法所製得的液晶聚合物之熔接強度其改善效果並不充分且有流動性大為降低的問題。

因此，為解決上述問題，本發明之目的在提供一種液晶聚合物，係具有優異耐熱性、成型性、流動性並能改善機械性性質，特別是提昇成型品熔合強度之同時並降低成型品之各向異性的液晶聚合物。

本發明人等為解決上述課題銳意研究之結果，發現以特定之多官能芳族單體作為構成成份的液晶聚合物能改善成型品之熔接強度及各向異性而完成本發明。

### [發明之揭示]

本發明提供一種液晶聚合物，係熔融加工性聚合物。在熔融狀態下聚合物主鏈為規則的平行配列形成具有各向異性性熔融相的性質者。

亦即，本發明提供使從下述一般式 [I]、[II]、[III] 表示之多官能芳族單體選擇 1 種以上之化合物，與 1 種以上之聚合性單體共聚合而成的液晶聚合物：

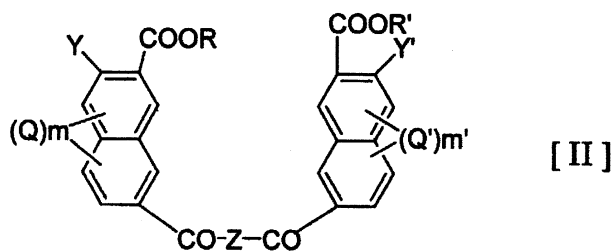
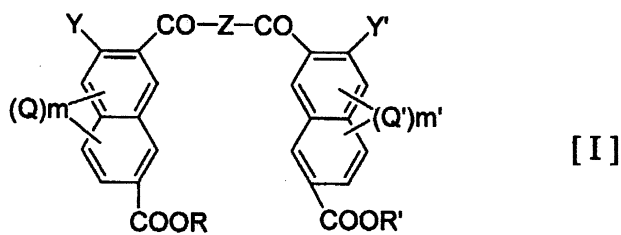
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 3 )

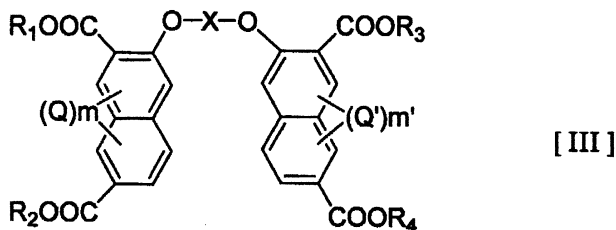


[式中，Z 表示 -NH-A-NH- 或 -O-A'-O-，A 及 A' 為可具有取代基、分子中亦可包含雜環基的碳數 1 至 20 之烴基或雜環基、

R 及 R' 可為相同或不相同的氫原子、碳數 1 至 20 之烴基、

Y 及 Y' 可為相同或不相同的烴基或其反應性衍生物、  
Q 及 Q' 為碳數 1 至 6 而可具有分枝的烷基或烷氧基、  
鹵素原子、硝基或亞硝基、

m 及 m' 表示 0 至 3 之整數。]



[式中，X 為可具有取代基、分子中亦可包含雜環基的碳數 1 至 20 之烴基或雜環基、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 可為相同或不相同的氫原子、碳數 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

至 20 之烴基、

Q 及 Q' 為碳數 1 至 6 可具有分枝的烷基或烷氧基、鹵素原子、硝基或亞硝基、

m 及 m' 表示 0 至 3 之整數。]

本發明中，A、A' 及 X 中的碳數為 1 至 20 之烴基可例舉如伸烷基、伸烯基、伸芳基(例如伸苯基、伸聯苯基等)。

R 及 R' 中的碳數 1 至 20 之烴基，較佳為可例舉碳數 1 至 6 之烷基(尤其是甲基、乙基)、苄基、苯基或苯醯甲基等。

Y 及 Y' 中的羥基之反應性衍生物，只要是能形成酯者即可。

另外，在本說明中，將從上述一般式 [I]、[II] 及 [III] 所示多官能芳族單體所選擇的 1 種以上之化合物作為 ① 說明之。

本發明之液晶聚合物所使用 1 種以上之聚合性單體，亦可使用以往之液晶聚合物所用的任一單體。本發明中，適用聚合性芳族單體，尤其是適用以下 ② 至 ⑤ 記載之化合物。

② 從芳族二羧酸選擇 1 種以上之化合物

③ 從芳族二元醇選擇 1 種以上之化合物

④ 從芳族羥酸基羧酸選擇 1 種以上之化合物

⑤ 從芳族羥基胺、芳香族二胺、芳香族胺基羧酸選擇 1 種以上之化合物。

另外，本發明所使用 1 種以上之聚合性單體可包含上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明( 5 )

述化合物之 1 種以上結合而成的低聚物。

本發明液晶聚合物之較佳例可例舉如下述 A)至 G)之組合者。

- A)由①、②及③組成的聚酯
- B)由①及④組成的聚酯
- C)由①、②、③及④組成的聚酯
- D)由①、③及④組成的聚酯
- E)由①、③、④及⑤組成的聚酯醯胺
- F)由①、②、④及⑤組成的聚酯醯胺
- G)由①、②、③、④及⑤組成的聚酯醯胺

再者，本發明之液晶性聚酯，可在不損害本發明之目的範圍內，使脂環族二羧酸、脂環族二元醇、脂肪族二元醇、芳族硫醇羧酸、芳族二硫醇、芳族硫醇酚進行共聚合。

將適合作為本發明之液晶聚合物之構成成份的化合物列述如下。

①記載之多官能芳族單體係由一般式 [I]、[II]、[III] 表示者，具體而言，可例舉如 1,4-雙(2'-羥基-6'-羥基羰基萘-3'-基羰基胺基)苯的 2-羥基萘-3,6-二羧酸衍生物之 3 位藉由酯鍵結及/或醯胺結合而交聯的化合物、如 2,2'-伸二氧己基-雙(3,6-二羥基羰基萘)的 2-羥基萘-3,6-二羧酸衍生物之 2 位藉由酯鍵結而交聯的化合物、如 4,4'-雙(2''-羥基-3''-羥基羰基萘-6''-基羰基)聯酚的 2-羥基萘-3,6-二羧酸衍生物之 6 位藉由酯鍵結及/或醯胺鍵結而交聯的化合物。

1 種以上之聚合性單體，適用上述②至⑤之化合物及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(6)

此等化合物之1種以上結合而成的低聚物。

②之芳族二羧酸可例舉如對苯二甲酸、氯對苯二甲酸、二氯對苯二甲酸、溴對苯二甲酸、甲基對苯二甲酸、二甲基對苯二甲酸、乙基對苯二甲酸、甲氧基對苯二甲酸、乙氧基對苯二甲酸、間對苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、萘-1,6-二羧酸、萘-2,7-二羧酸、聯苯-4,4'-二羧酸、聯三苯-4,4''-二羧酸、二苯基醚-4,4'-二羧酸、二苯氧基丁烷-4,4'-二羧酸、二苯基乙烷-4,4'-二羧酸、二苯基醚-3,3'-二羧酸、二苯基乙烷-3,3'-二羧酸等芳族二羧酸及其烷基、烷氧基或鹵素取代物等。其中較佳為對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、聯苯-4,4'-二羧酸。

③之芳族二醇可例舉如氫醌、氯氫醌、甲基氫醌、1-丁基氫醌、苯基氫醌、甲氧基氫醌、苯氧基氫醌、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、1,6-二羥基萘、4,4'-聯酚、4,4'-二羥基聯三苯、4,4'-二羥基聯苯基醚、3,3'-二羥基聯苯基醚、雙(4-羥基苯氧基)乙烷、3,3'-聯酚、2,2'-雙(4-羥基苯基)甲烷、間苯二酚、4-氯間苯二酚、4-甲基間苯二酚等之芳香族二元醇及其烷基、烷氧基或鹵素取代物。其中，較佳為氫醌、甲基氫醌、苯基氫醌、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、4,4'-二羥基聯苯。

④之芳族羥基羧酸可例舉如4-羥基苯甲酸、3-甲基-4-羥基苯甲酸、3-氯-4-羥基苯甲酸、2-氯-4-羥基苯甲酸、2,3-二氯-4-羥基苯甲酸、3-溴-4-羥基苯甲酸、6-羥基-2-萘甲酸、6-羥基-5-甲基-2-萘甲酸、6-羥基-5-甲氧基-2-萘甲酸、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

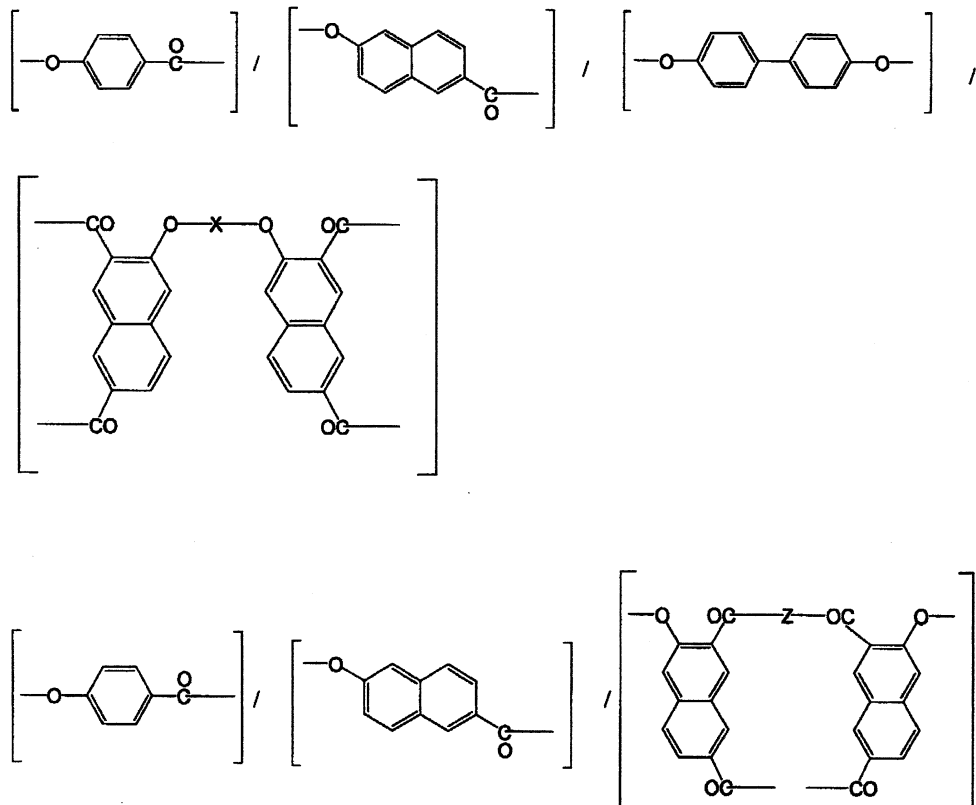
訂

線

### 五、發明說明( 8 )

關於本發明之液晶聚合物聚合時①之芳族多官能單體成份之添加時期，可在聚合物聚合初期添加，亦可在預先使②至⑤等之聚合性單體進行部份性反應之後再添加①記載之成份使全體進行聚合，亦可邊使聚合性單體進行聚合，聚合尚未結束前，邊將①記載之成份逐次添加至聚合系內以進行共聚合。

聚合反應在 200 至 400°C，較佳為 250 至 350°C 進行構成本發明所使用的較佳聚合物的構成成份之具體組合，可例示如下者。



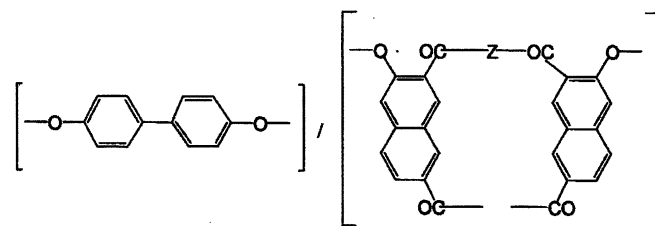
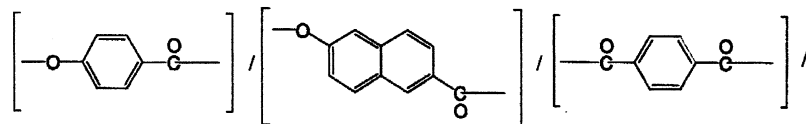
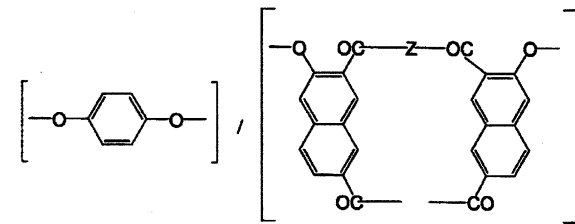
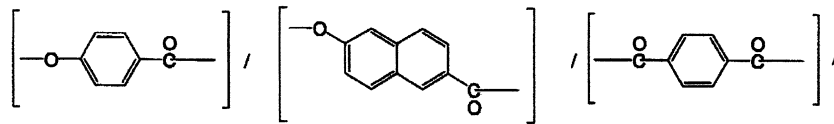
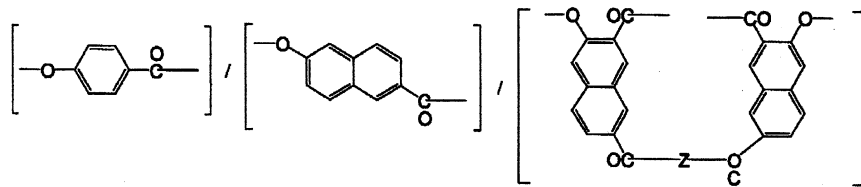
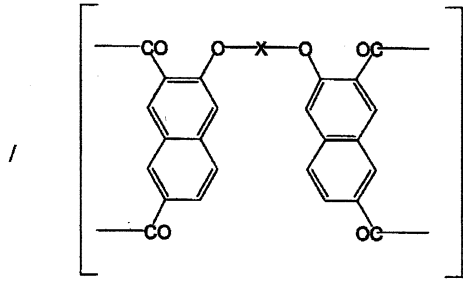
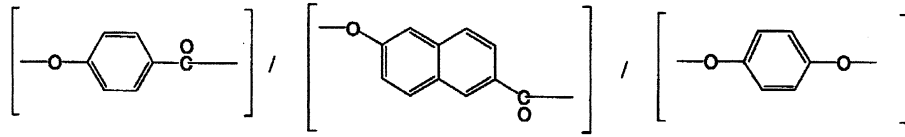
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明( 9 )



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

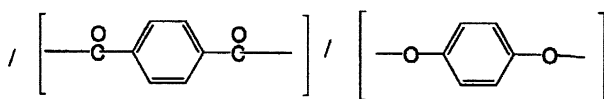
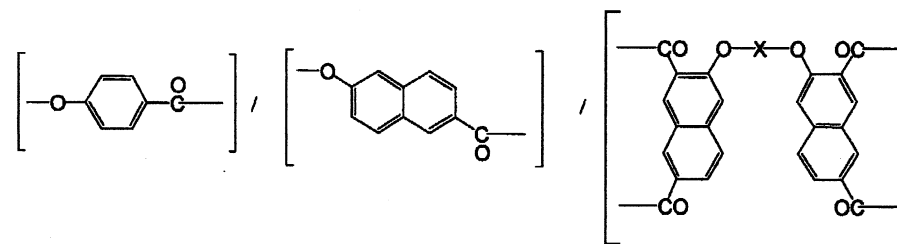
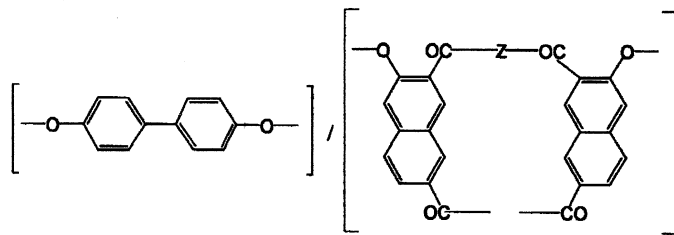
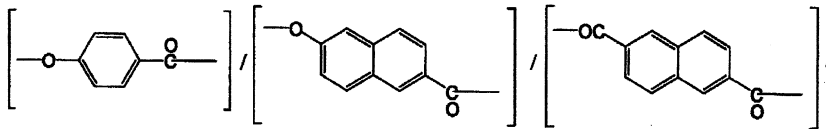
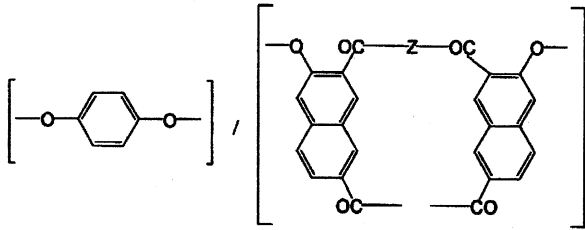
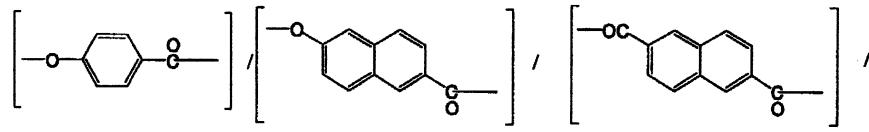
裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ( 10 )



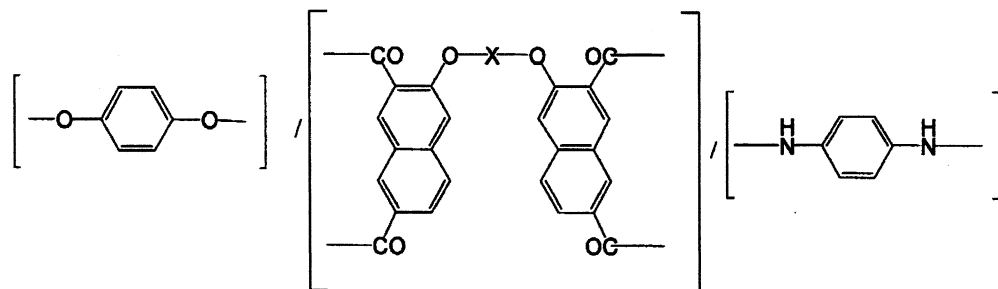
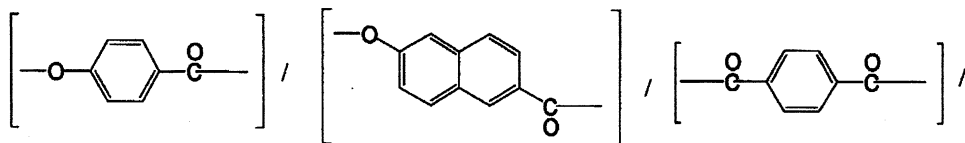
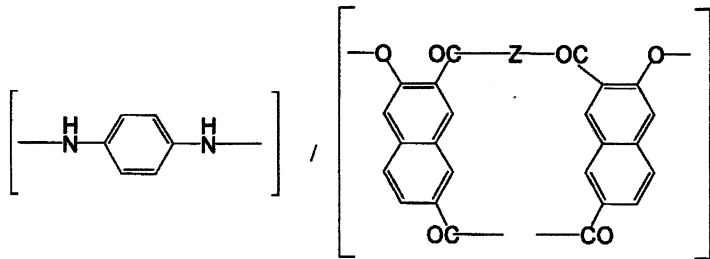
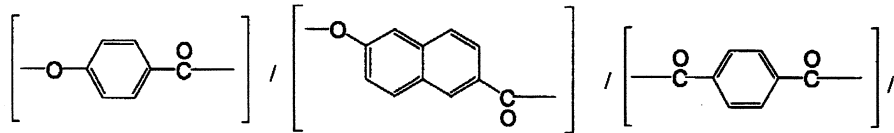
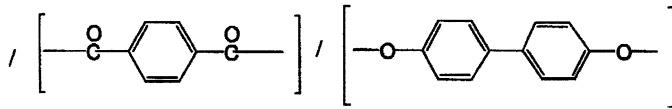
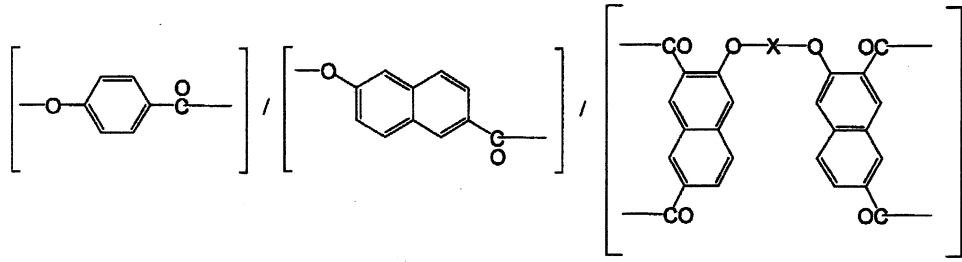
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 11 )



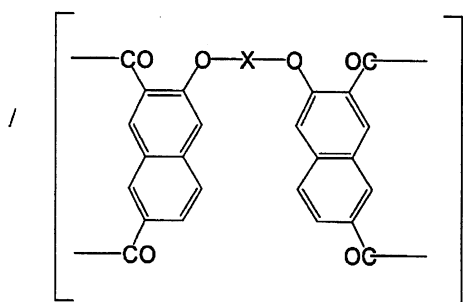
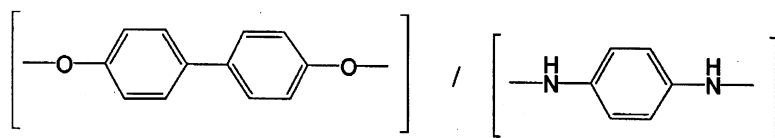
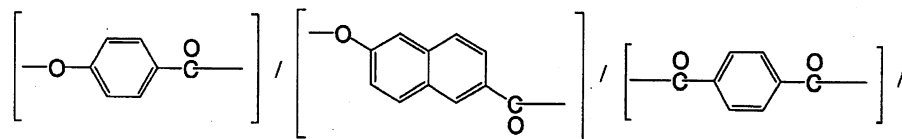
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )



上述式中，Z表示-O-A'-O-及/或-NH-A-NH-，A、A'及X表示例如伸烷基、伸苯基、伸聯苯基等。

形成上述各向異性熔融相的本發明之液晶聚合物的聚酯及聚酯醯胺，可依能使具有因縮合而形成所需要之重複單元的官能基的有機單體化合物互相之間進行反應的多樣的酯及醯胺形成法予以生成之。例如，此等有機單體化合物之官能基可為羧基、羥基、酯基、醯氧基、鹵化羰基、胺基等。上述有機單體化合物可依據熔融酸解法於不存在熱交換流體下進行反應。在此方法中，首先將單體一起加熱形成反應物質之熔融溶液，反應持續進行，則低聚合物粒子將懸濁在液中。為使在縮合之最終階段所副產的揮發物(如醋酸或水)之去除容易進行起見，可採用真空。

又，固相聚合法亦適用在本發明的完全芳族聚合物之形成。在此方法中，固體生成物係以細微的粒子在流動或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 13 )

靜置之下進行聚合或使其懸濁在熱交換媒中進行聚合。

不管採用上述之熔融酸解法或固相聚合法之任何一種，衍生完全芳族聚合物的有機單體反應物質，可以這種單體在常溫下使羥基予以酯化的變性形態(亦即，低級醯酯)供為反應之用。低級醯基較佳為碳數在 2 至 4 者。又，較佳為將這種有機單體反應物質之醋酸酯供為反應。

再者，在熔融酸解法或固相聚合法之任一種中可任意使用的觸媒代表例可例舉如單烷基錫氧化物(例、單丁基錫氧化物)、二烷基錫氧化物(例、二丁基錫氧化物)、二芳基錫氧化物、二氧化鈦、三氧化銻、烷氧基鈦矽酸鹽、鈦酸烷氧鹽、羧酸之鹼金屬及鹼土類金屬鹽(例、醋酸鋅)、路易士酸(例、 $\text{BF}_3$ )、鹵化氫(例  $\text{HCl}$ )等氣體狀酸觸媒等。觸媒之使用量一般為單體全重量的 0.001 至 1 重量%，較佳為 0.02 至 0.2 重量%。

本發明之液晶聚合物，對一般溶劑實質上具有不溶解的傾向，因此，不適合於溶液加工。但，如前所述，此等聚合物可藉由普通之熔融加工法容易加工。尤其較好的完全芳族聚合物中亦有幾種能溶解於五氟酚者。

依本發明所製得的液晶聚合物，必要時，可在不損害本發明之目的範圍內，添加各種強化材、填充劑及安定劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

著色劑。強化材及填充劑之添加量，例如可添加 1 至 60 重量%程度。強化材、填充劑及安定劑、著色劑可例舉如玻璃纖維、碳纖維、明礬纖維、氧化矽、滑石、雲母、矽灰石、黏土、硼酸鋁晶鬚，鈦酸鉀晶鬚、玻璃薄片、粉末石英、砂、濕氧化矽、碳化矽、氧化鋁、氧化錫、氧化鐵、氧化鋅、石墨、二氧化鈦、碳黑等。又，在不損害本發明之目的範圍內可添加核劑、氧化防止劑、安定劑、滑劑、離模劑及難燃劑等之添加劑。

又，本發明液晶聚合物在圓筒溫度為液晶開始溫度以上，較佳為(液晶開始溫度+10°C)以上，不致伴有聚合物分解的溫度條件下可進行注塑成型、擠出成型、吹塑成型等之三維成型加工、紡絲、製膜，而可提供尺寸精度良好的成型品。

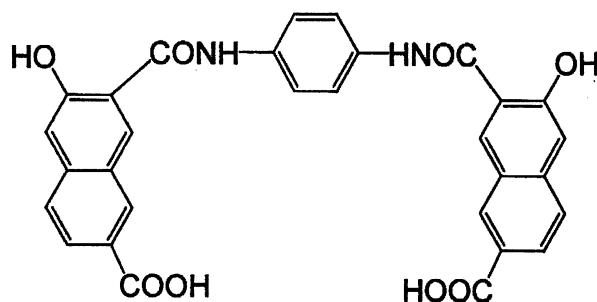
就本發明之實施例加以說明如下，惟此等係例示性者，本發明並不受此等所限制。

### 芳族多官能單體之合成

實施例所使用的芳族多官能單體按如下方法合成之。

#### 合成例 1

#### 1,4-雙(2'-羥基-6'-羥基羧基萘-3'-基羧基胺基)苯



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 15 )

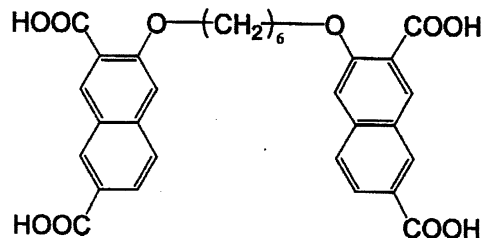
使 2-羥基-6-羥基羰基-3-甲氧羰基萘 17.2g 大致溶解於四氫呋喃 150g 中，添加 N,N-二甲基甲醯胺 0.05g 及亞硫醯氯 16.7g 後，於 50°C 攪拌 3 小時。接著，使溶劑及過剩之亞硫醯氯一起予以餾除，於此添加在四氫呋喃 200g 中溶解有正-戊醇 35.4g 的溶液，於 70°C 反應 15 小時。濃縮反應液並使殘渣分散在甲醇 200g，過濾後製得淡黃色結晶。將此懸浮於 N,N-二甲基甲醯胺 320g 及甲醇 200g 中，並於此添加水 450g 中溶解有碳酸氫鈉 28.7g 的溶液，於 75°C 反應約 10 小時。使用 10%-HCl 水溶液調整反應後溶液為 pH2 並過濾回收此時析出的結晶。將所得的充份乾燥之 2-羥基-3-羥基羰基-6-正戊氧基羰基萘 12.7g 溶解於四氫呋喃 100g 中，添加 N,N-二甲基甲醯胺 0.1g 及亞硫醯氯 5.0g 後，於 50°C 攪拌 2 小時。接著，使溶劑及過剩之亞硫醯氯一起予以餾除，於此添加四氫呋喃 100g 中溶解有對-苯二胺 1.4g 的溶液，在邊還流中反應 20 小時以上。濃縮反應液並使殘渣分散在甲醇 200g，過濾後將此於 70°C 溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮 100g 中，慢慢冷卻至室溫，過濾以回收析出的結晶。使用甲醇充份洗滌後乾燥，製得褐色結晶 2.9g。將所得褐色結晶添加於 10%-NaOH 103.7g 及甲醇 68.4g 之溶液中進行 6 小時之還流反應後回收甲醇、殘液中添加 10%-HCl 使結晶析出。將此結晶過濾、水洗、乾燥後製得粉末之 1,4-雙(2'-羥基-6'-羥基羰基萘-3'-基羰基胺基)苯 1.0g(熔點·分解點 369.7°C)。

#### 合成例 2

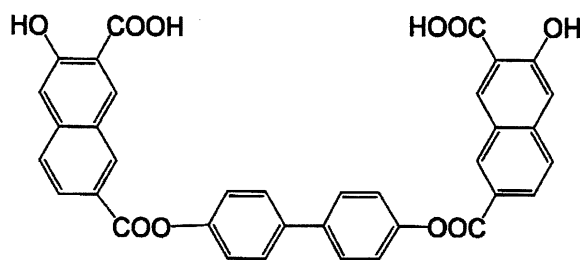
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 16 )

2,2'-伸己烯二氧基-雙(3,6-二羥基羧基萘)

使 2-羥基-3,6-二甲氧基羧基萘 2.6g 懸浮在 N,N-二甲基甲醯胺 30g 中，並在此添加 1,6-二溴己烷 1.10g、碳酸鉀 2.1g 及聚乙二醇(平均分子量 3,000)0.1g，於 100°C 反應 15 小時。之後，將反應懸浮液注入水 400g 及甲醇 100g 混合液中，約 1 小時後經由過濾回收析出物。將此析出物使用甲醇及水充份洗滌後乾燥，製得灰白色粉末 1.68g。將所得灰白色粉末 2,2'-伸己二氧基-雙(3,6-甲氧基羧基萘)1.37g 懸濁在二噁烷 20g 中，於此添加氫氧化鈉 1.0g 及水 20g，在邊進行還流中反應 2 小時。此後冷卻至室溫、在反應溶液中添加水 40g 及活性碳 0.5g，約 1 小時後過濾。加溫濾液為 50 至 60°C，使用 10%-HCl 水溶液調整 pH 為 2。放冷後經由過濾回收析出物，使用 10%-甲醇水充份洗滌後乾燥，製得灰白色粉末 1.05g(分解點：329°C)。

合成例 34,4'-雙(2''-羥基-3''-羥基羧基萘-6''-基羧基)聯酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

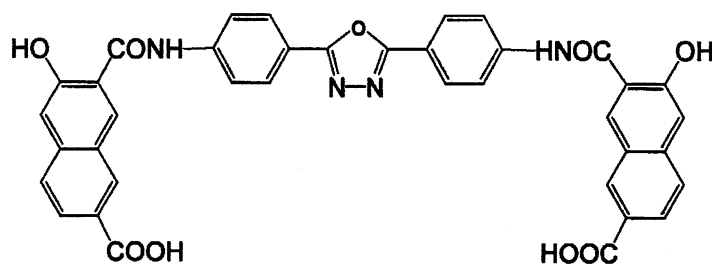
線

### 五、發明說明 ( 17 )

使 2-羥基-6-羥基羰基-3-甲氧基羰基萘 8.2g 大致溶解於四氫呋喃 60g 中，添加亞硫醯氯 7.8g 後，於 50°C 攪拌 3 小時。接著，餾除溶劑及過剩之亞硫醯氯，於此添加經溶解 4,4'-聯苯 2.79g 於四氫呋喃 13g 及 N-甲基-2-吡咯烷酮 3.5g 中的溶液，於 75°C 反應 20 小時以上。經由過濾回收不溶物，使用甲醇充份洗滌後乾燥，製得黃褐色結晶的目的物 3.3g。使所得的 4,4'-雙(2''-羥基-3''-甲氧基羰基萘-6''-基羰基)聯酚 3.3g 懸浮於甲醇 200g 中，添加 24%-NaOH 水溶液 50g 後，於 50°C 反應 6 小時。其後，添加水 200g 並滴下 10%-HCl 水溶液 100g，經由過濾回收所析出的結晶。使用甲醇及水充分洗滌後乾燥，製得黃褐色結晶的目的化合物 3.0g(分解點：346°C)。

#### 合成例 4

2,5-雙{4''-(2'-羥基-6'-羥基羰基萘-3'-基羰基胺基)苯基}-3,4-噁二唑之合成



使經依照合成例 1 之製法合成的 2-羥基-3-羥基羰基-6-正-戊氧基羰基萘 12.7g 溶解於四氫呋喃 100g，添加 N,N-二甲基甲醯胺 0.1g 及亞硫醯氯 5.0g 後，於 60 至 70°C 攪拌約 15 小時。接著，餾除溶劑及過剩之亞硫醯氯，於此添加經溶解 2,5-二(4'胺基苯基)-3,4-噁二唑 2.9g 四氫呋喃溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

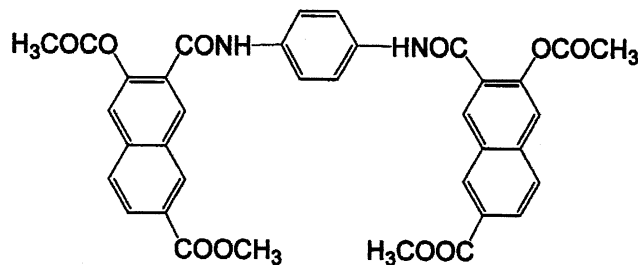
### 五、發明說明 ( 18 )

液，於 70 至 80°C 反應 20 小時以上。反應液中添加甲醇 200g，經由過濾回收析出物，使用水及甲醇充份洗滌後乾燥，製得褐色結晶 3.5g。將所得褐色結晶添加於 10%-NaOH99.7g 及甲醇 65.8g 溶液中，進行 6 小時回流(reflux)反應後回收甲醇、殘液中添加 10%-HCl 以析出結晶。將此結晶過濾、水洗、乾燥後製得粉末之 2.5-雙{4''-(2'-羥基-6'-羥基羰基萘-3'-基羰基胺基苯基)-3,4-噁二唑 1.2g(熔點·分解點 375.9°C)。

#### 合成例 5

1,4-雙(2'-乙醯氧基-6'-甲氧基羰基萘-3'-基羰基胺基)苯之

#### 合成



使 2-羥基-3,6-羥基羰基萘 500g 大致溶解於四氫呋喃，添加 N,N-二甲基甲醯胺 0.4g 及亞硫醯氯 768g 後，於 45°C 攪拌 4 小時。接著，餾除溶劑及過剩之亞硫醯氯，於此添加甲醇 7000g，於 65°C 反應 1 小時。將反應液冷卻至室溫，過濾回收此時所析出的結晶。將所得結晶使用 50% 甲醇水充份洗滌後乾燥。將所得 2-羥基-3,6-甲氧基羰基萘 260g 溶解於 N,N-二甲基甲醯胺 2340g 及甲醇 2340g 中，對此添加經溶解碳酸氫鈉 168g 於水 2400g 的水溶液，於 75°C 反應約 7 小時。使用 10%-HCl 溶液調整反應後之溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 19 )

為 pH3，經由過濾回收此時所析出的結晶。將所得 2-羥基-3-羥基羰基-6-甲氧基羰基萘 395g 溶解於 N,N-二甲基甲醯胺 1800g 中，添加醋酸 961g、醋酸酐 817g 及 4-二甲胺基吡啶 4g，於 80°C 反應約 2 小時。使反應液冷卻至室溫，並注入至 6L 之水中。過濾回收此時所析出的結晶並乾燥。如此所得 2-乙醯氧基-3-羥基羰基-6-甲氧基羰基萘 450g 溶解於四氫呋喃中，添加 N,N-二甲基甲醯胺 0.3g 及亞硫醯氯 278.5g 後，於 50°C 攪拌 2 小時。接著，餾除溶劑及過剩之亞硫醯氯，使用四氫呋喃 1350g 以懸浮殘渣，添加經溶解對-苯二胺 80g 的四氫呋喃溶液，於 65°C 反應 15 小時。使反應液冷卻至室溫，過濾回收此時所析出的結晶，充份使用甲醇，接著，使用水充份洗滌；將製得的 1,4-雙(2'-乙醯氧基-6'-甲氧基羰基萘-3'-基羰基胺基)苯之粗產物 195g 藉由 N,N-二甲基甲醯胺再結晶而製得目的化合物 1,4-雙(2'-乙醯氧基-6'-甲氧基羰基萘-3'-基羰基胺基)苯(熔點·分解點 264°C)。

#### 實施例 1

將下述化合物裝入具備有攪拌葉、餾出管的反應容器內，按下列條件進行脫醋酸縮聚。

對-羥基苯甲酸：655 重量份(73.4 莫耳%)

6-羥基-2-萘甲酸：318 重量份(26.1 莫耳%)

1,4-雙(2'-羥基-6'-羥基羰基萘并-3'-基羰基胺基)苯：  
17 重量份(0.5 莫耳%)

醋酸酐：688 重量份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

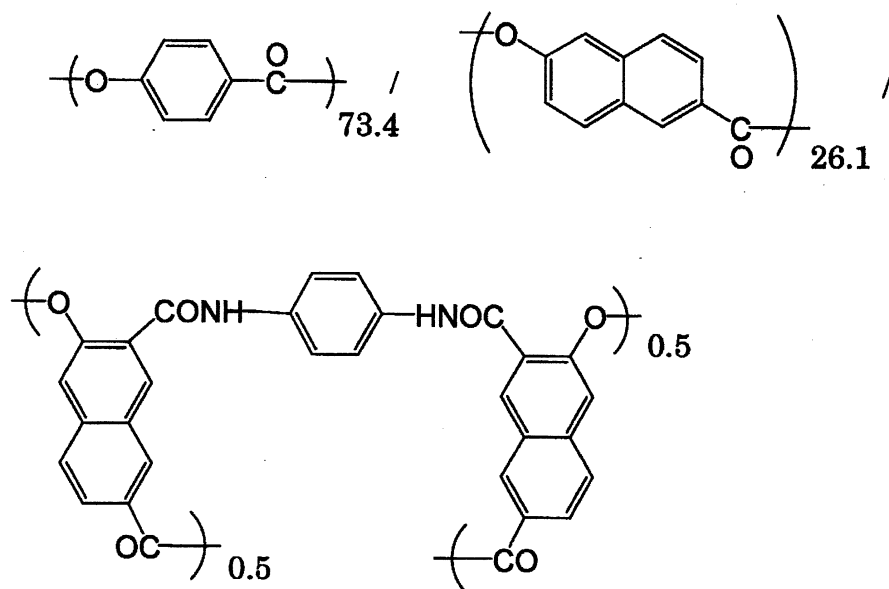
訂

線

## 五、發明說明 ( 20 )

醋酸鉀：0.07 重量份

在氮氣環境下耗費 3 小時從 40°C 升溫至 190°C、於 190°C 保持 1 小時後，耗費 2 小時 20 分升溫至 325°C，再於 325°C 反應 10 分鐘後，於 325°C，20 分鐘減壓至 20mmHg，再反應 5 分鐘，完成縮聚結果，已餾出略理論量之醋酸，製得具有下述理論構造式的樹脂。



又，將此聚酯以 0.1 重量%之濃度溶解於五氟酚中，在保持 60°C 的恆溫槽內測定聚合物溶液自由落下厄布洛德型黏度計(ubbelohde viscometer)之毛細管中的時間，按下式計算固有黏度  $\eta$ ，結果  $\eta = 7.7$ 。

$$\eta = \ln \frac{\text{聚合物溶液之落下時間(S)}}{\text{純溶劑之落下時間(S)}} \div \text{聚合物溶液之濃度(重量\%)}$$

另外，熔點為 283°C。

將上述所得樹脂粉碎後，使用住友重機械股份有限公司

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 21 )

司製注塑成型機 MINIMAT 26/15(圓筒溫度：300-300-290-280°C、鑄模溫度：70°C)進行注塑成型，製得全長 64mm，直線部份長度 12mm、寬幅 3.4mm、厚度 1.5mm 之啞鈴形試片及 12.7×64×2.0(mm)之薄長方形狀彎曲試片。上述啞鈴型試片係使用澆口(gate)在一端的通常之鑄模及澆口在兩端的熔合鑄模之兩者予以成型後測定拉伸強度並算出拉伸熔合保持率。

再者，從中央部往樹脂之流動方向(以下簡稱 MD)及其直角方向(以下簡稱 TD)切取薄長方形狀試片，使用精工電子工業股份有限公司製 EXSTRA6000 測定 TD、MD 方向之 23°C 至 200°C 之線膨脹率。其結果如第 1 表所示。

### 實施例 2

將下述化合物裝入具備有攪拌葉、餾出管的反應容器內，按實施例 1 同樣之步驟進行縮聚、成型並進行熔合部之評估、TD、MD 方向之線膨脹率之各向異性之評估。所製得樹脂之固有黏度  $\eta$  和熔點結果如表 1 所示。

對-羥基苯甲酸：655 重量份(72.6 莫耳%)

6-羥基-2-萘甲酸：318 重量份(25.9 莫耳%)

2,2'-伸己二氧基-雙(3,6-二羥基羰基萘)：18 重量份  
(0.5 莫耳%)

4,4'-聯酚：12 重量份(1.0 莫耳%)

醋酸酐：695 重量份

醋酸鉀：0.07 重量份

### 實施例 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明 ( 22 )

將下述化合物裝入具備有攪拌葉、餾出管的反應容器內、按實施例 1 同樣之步驟進行縮聚、成型並進行熔合部之評估、TD、MD 方向之線膨脹率之各向異性之評估。所製得樹脂之固有黏度  $\eta$  和熔點結果如表 1 所示。

對-羥基苯甲酸：655 重量份(73.4 莫耳%)

6-羥基-2-萘甲酸：318 重量份(26.1 莫耳%)

4,4'-雙(2''-羥基-3''-羥基羰基萘-6''-基羰基)聯酚：20 重量份(0.5 莫耳%)

醋酸酐：688 重量份

醋酸鉀：0.07 重量份

#### 實施例 4

將下述化合物裝入具備有攪拌葉、餾出管的反應容器內、按實施例 1 同樣之步驟進行縮聚、成型並進行熔合部之評估、TD、MD 方向之線膨脹率之各向異性之評估。所製得樹脂之固有黏度  $\eta$  和熔點結果如表 1 所示。

對-羥基苯甲酸：655 重量份(73.4 莫耳%)

6-羥基-2-萘甲酸：318 重量份(26.1 莫耳%)

2,5-雙{4''-(2'-羥基-6'-羥基羰基萘-3'-基羰基胺基)苯基}-3,4-噁二唑：21.5 重量份(0.5 莫耳%)

醋酸酐：688 重量份

醋酸鉀：0.07 重量份

#### 實施例 5

將下述化合物裝入具備有攪拌葉、餾出管的反應容器內、按實施例 1 同樣之步驟進行縮聚、成型並進行熔合部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明 ( 23 )

之評估、TD、MD 方向之線膨脹率之各向異性之評估。所製得樹脂之固有黏度  $\eta$  和熔點結果如表 1 所示。

對-羥基苯甲酸：655 重量份(73.4 莫耳%)

6-羥基-2-萘甲酸：318 重量份(26.1 莫耳%)

1,4-雙(2'-乙醯氧基-6'-甲氧基羰基萘-3'-基羰基胺基)

苯：17.9 重量份(0.5 莫耳%)

醋酸酐：688 重量份

醋酸鉀：0.07 重量份

三氧化錫：0.18 重量份

#### 比較例 1(不含有芳族多官能單體系)

將下述化合物裝入具備有攪拌葉、餾出管的反應容器內，按實施例 1 同樣之步驟進行縮聚、成型並進行熔合部之評估、TD、MD 方向之線膨脹率之各向異性之評估。所製得樹脂之固有黏度  $\eta$  和熔點結果如表 1 所示。

對-羥基苯甲酸：655 重量份(73 莫耳%)

6-羥基-2-萘甲酸：330 重量份(27 莫耳%)

醋酸酐：688 重量份

醋酸鉀：0.07 重量份

#### 比較例 2(使用苯均四甲酸系)

將下述化合物裝入具備有攪拌葉、餾出管的反應容器內，按實施例 1 同樣之步驟進行縮聚、成型並進行熔合部之評估、TD、MD 方向之線膨脹率之各向異性之評估。所製得樹脂之固有黏度  $\eta$  和熔點結果如表 1 所示。

對-羥基苯甲酸：646 重量份(72.6 莫耳%)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 24 )

6-羥基-2-萘甲酸：330 重量份(25.9 莫耳%)

苯均四甲酸：8.3 重量份(0.5 莫耳%)

4,4'-聯酚：12 重量份(1.0 莫耳%)

醋酸酐：695 重量份

醋酸鉀：0.07 重量份

表 1

	熔點 (°C)	$\eta$	拉伸強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	熔合部拉 伸強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	熔合保 持率(%)	線膨脹率		
						TD 方向	MD 方向	TD/MD
實施例 1	283	7.7	2700	864	32.0	4.7× 10 <sup>-5</sup>	1.3× 10 <sup>-5</sup>	3.6
實施例 2	280	8.1	2670	761	28.5	5.1× 10 <sup>-5</sup>	1.5× 10 <sup>-5</sup>	3.4
實施例 3	279	8.0	2600	806	31.0	5.2× 10 <sup>-5</sup>	1.3× 10 <sup>-5</sup>	4.0
實施例 4	284	7.6	2710	850	31.0	4.5× 10 <sup>-5</sup>	1.3× 10 <sup>-5</sup>	3.5
實施例 5	282	7.5	2670	855	32.0	4.9× 10 <sup>-5</sup>	1.2× 10 <sup>-5</sup>	4.1
比較例 1	284	8.0	2750	124	4.5	6.0× 10 <sup>-5</sup>	0.2× 10 <sup>-5</sup>	30
比較例 2	281	7.5	1950	166	8.5	5.7× 10 <sup>-5</sup>	0.5× 10 <sup>-5</sup>	10.2

由表 1 之結果可知，相較於不含有本發明的液晶聚合物的比較例 1，本發明之多官能芳族單體進行共聚合的熱互變性液晶聚合物，其結果是在仍能保持良好的拉伸強度之下，改善了較薄部之熔合強度，進而降低線膨脹率之各向異性。再者，其效果較含有苯均四甲酸系者大很多。

[產業上之可利用性]

本發明之液晶聚合物係具有優異耐熱性、成型性及流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 25 )

動性而能改善機械性性質，特別是提昇熔合強度之同時，可提供降低成型品特性之各向異性之成型品。

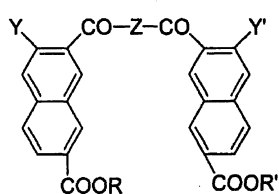
本發明之液晶聚合物、液晶聚合物組成物以及其成型品可使用於機械零件、電氣·電子零件、汽車零件、食器等各種領域。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

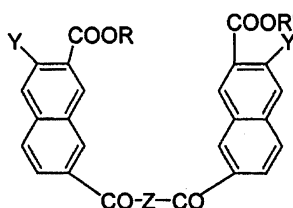
裝  
訂  
線

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱： 液晶聚合物 )

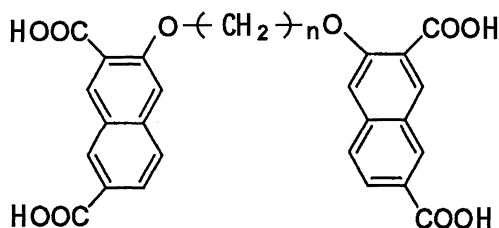
本發明提供一種液晶聚合物，係使從下述一般式 [I]、[II]、[III] 表示之多官能芳族單體選擇 1 種以上之化合物，與 1 種以上之聚合性單體共聚合而成者。本發明之液晶聚合物具有優異耐熱性、成型性、流動性，改善機械性性質，特別是作成成型品時之熔合強度。



[I]



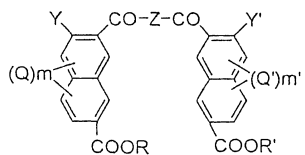
[II]



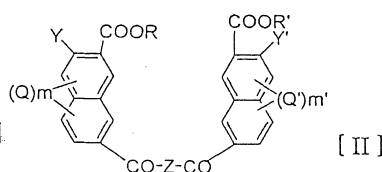
[III]

## 英文發明摘要 (發明之名稱： LIQUID CRYSTAL POLYMER )

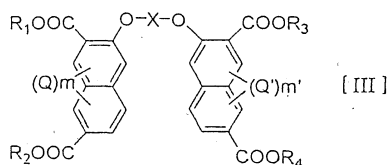
Disclosed is a liquid crystalline polymer which is obtained by copolymerizing at least one polyfunctional aromatic monomer selected from the group consisting of the compounds represented by the formulae (I), (II) and (III) below with at least one polymerizable monomer. The liquid crystalline polymer of the present invention is excellent in heat resistance, molding properties, flow properties and mechanical properties, especially it provide molded article with improved weld strength.



[I]



[II]



[III]

## 五、發明說明( 7 )

6-羥基-5-氯-2-萘甲酸、6-羥基-7-氯-2-萘甲酸、6-羥基-5,7-二氯-2-萘甲酸、3-羥基-2-萘甲酸、2-羥基-3-萘甲酸等之芳族羥基羧酸及其烷基、烷氧基或鹵素取代物。其中，較佳為4-羥基苯用酸、6-羥基-2-萘甲酸。

⑤之芳族羥基胺、芳族二胺、芳族胺基羧酸可例舉如4-胺基酚、N-甲基-4-胺基酚、3-胺基酚、3-甲基-4-胺基酚、4-胺基-1-萘酚、4-胺基-4'-羥基聯苯、4-胺基-4'-羥基聯苯醚、4-胺基-4'-羥基聯苯甲烷、4-胺基-4'-羥基聯苯硫醚、1,4-苯二胺、N-甲基-1,4-苯二胺、N,N'-二甲基-1,4-苯二胺、4,4'-二胺基苯基硫醚(硫二苯胺)、4,4'-二胺基聯苯砒、2,5-二胺基甲苯、4,4'-乙烯二苯胺、4,4'-二胺基聯苯氧基乙烷、4,4'-二胺基聯苯基甲烷(甲烯二苯胺)、4,4'-二胺基聯苯基醚(羥基二苯胺)、4-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、6-胺基-2-萘甲酸、7-胺基-2-萘甲酸等。其中較佳為4-胺基酚、1,4-苯二胺、4-胺基苯甲酸。

由上述各成份組成的上述聚合物A)至G)、視其構成成份及聚合物中之組成比、序列分佈而存在有形成各向異性熔融相者及不形成各向異性熔融相者，惟本發明之液晶聚合物係在上述聚合物中限定在形成各向異性熔融相者。

是否屬於液晶聚合，係以習知偏光檢驗法確認，該偏光檢驗法係利用正交偏正光鏡來確認各向異性熔融形態特性之方法。具體而言，係使用Leitz偏正光顯微鏡將試料置於Leitz熱夾片台上，在氮氣環境下以40倍之倍率觀察。在以正交偏正光鏡檢查時，若試料為光學性之各向異性時，即使在靜止狀態，偏光亦會穿過。當可看見偏光穿透，即認定是具有光學各向異性，亦即為液晶聚合物。

本發明之液晶聚合物，係使上述成份①與1種以上之聚合性單體進行共聚合予以調製。全構成單體中，以①之[I]、[II]、[III]表示的從多官能芳族單體選擇1種以上之化合物之比例為0.01至5莫耳%、較佳為0.01至2莫耳%、更佳為0.01至1莫耳%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

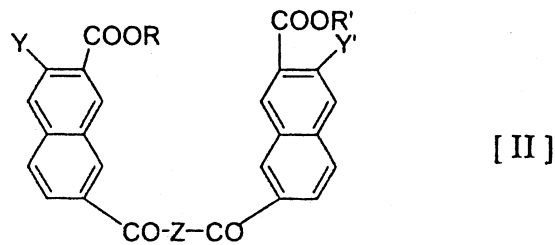
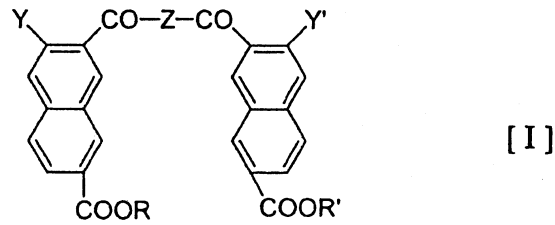
訂

## 第 89108491 號專利申請案

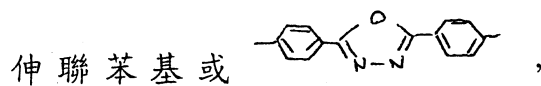
## 申請專利範圍修正本

(93 年 1 月 13 日)

1. 一種液晶聚合物，係使選自下述一般式 [I]、[II]、[III] 表示之多官能芳族單體之 1 種以上之化合物、與對羥基苯甲酸、6-羥基-2-萘甲酸、4-4'聯酚、氫醌、對苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸之群組中選擇 1 種以上化合物之聚合性單體共聚合而成者，

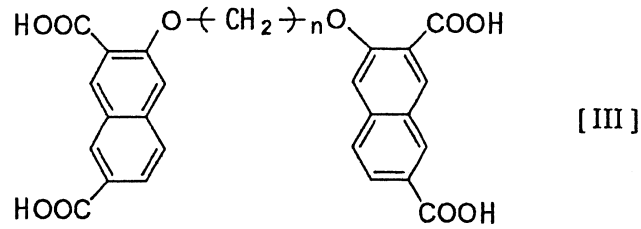


[式中，Z 表示 -NH-A-NH 或 -O-A'-O-，A 及 A' 為伸苯基、



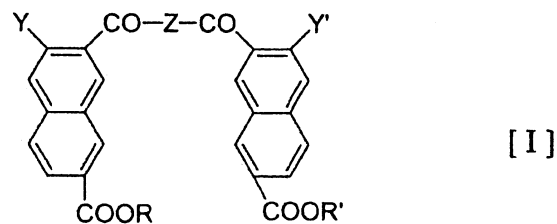
R 及 R' 可相同或不相同，為氫原子或甲基，

Y 及 Y' 可相同或不相同，為羥基或乙醯氧基，



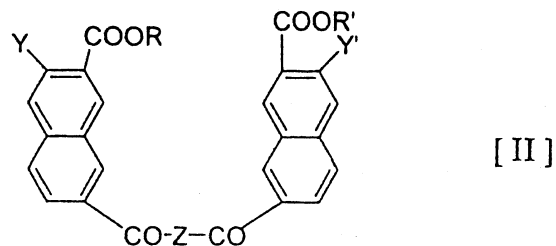
m 及 n 表示 1 至 6 之整數]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之液晶聚合物，其中全構成單體中選自式 [I]、[II]、[III] 表示之多官能芳族單體之 1 種以上化合物之比例為 0.01 至 5 莫耳%。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之液晶聚合物，其中，多官能性芳族單體係以一般式 [I]



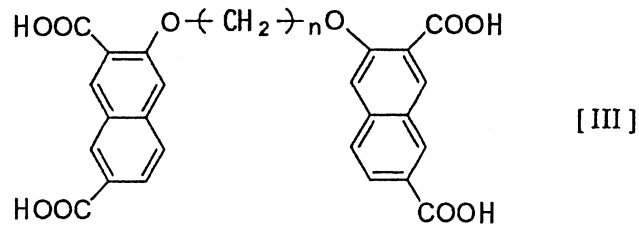
[式中，Z、Y、Y'、R 及 R' 與申請專利範圍第 1 項者同意義] 表示的化合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之液晶聚合物，其中，多官能性單體係以一般式 [II]



[式中，Z、Y、Y'、R、R'、Q、Q'、m 及 m' 與上述者同意義] 表示的化合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之液晶聚合物，其中，  
多官能性單體係以一般式 [III]



[式中，n 示 1 至 6 之整數]表示的化合物。

6. 一種液晶聚合物組成物，係由申請專利範圍第 1 項至第 5 項之任一項之 40 至 99 重量%液晶聚合物、1 至 60 重量%強化材及/或填充劑而成者。
7. 如申請專利範圍第 1 項之液晶聚合物，該液晶聚合物係以熔融成型之方式製成成型品者。
8. 如申請專利範圍第 6 項之液晶聚合物組成物，該液晶聚合物組成物係以熔融成型之方式製成成型品者。