



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112695453 A

(43)申请公布日 2021.04.23

(21)申请号 202010030869.6

*D04H 3/14*(2012.01)

(22)申请日 2020.01.13

*D01F 8/16*(2006.01)

(30)优先权数据

108136078 2019.10.04 TW

(71)申请人 财团法人纺织产业综合研究所

地址 中国台湾新北市土城区承天路6号

(72)发明人 周上智 张绍彦 林俊宏 廖元培

赖奕苍

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 罗英 臧建明

(51)Int.Cl.

*D04H 1/4326*(2012.01)

*D04H 1/551*(2012.01)

*D04H 3/009*(2012.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

熔喷无纺布

(57)摘要

本发明提供一种熔喷无纺布,包括彼此黏附的多条熔喷纤维。多条熔喷纤维中的每一者的材质包括聚醚酰亚胺及聚酰亚胺或者聚苯硫醚及聚酰亚胺,其中所述聚醚酰亚胺的玻璃转移温度介于128℃至169℃之间,所述聚酰亚胺的10%热重损失温度介于490℃至534℃之间,以及当所述聚醚酰亚胺溶于N-甲基-2-吡咯啉酮且固含量为30wt%时,黏度介于100cP至250cP之间。所述熔喷无纺布具有良好耐热性、良好阻燃性、良好尺寸稳定性、良好介电性质、低熔喷温度且燃烧后不会产生融滴现象。

1. 一种熔喷无纺布,其特征在于,包括:  
彼此黏附的多条熔喷纤维,其中所述多条熔喷纤维中的每一者的材质包括:  
聚醚酰亚胺;以及  
聚酰亚胺,其中所述聚酰亚胺的玻璃转移温度介于128°C至169°C之间,所述聚酰亚胺的10%热重损失温度介于490°C至534°C之间,以及当所述聚酰亚胺溶于N-甲基-2-吡咯啉酮且固含量为30wt%时,黏度介于100cP至250cP之间。
2. 根据权利要求1所述的熔喷无纺布,其中基于所述聚醚酰亚胺的含量为100重量份,所述聚酰亚胺的含量为1重量份至10重量份。
3. 根据权利要求1所述的熔喷无纺布,其中所述多条熔喷纤维中的每一者的直径介于1 $\mu\text{m}$ 至10 $\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求1所述的熔喷无纺布,其中在10GHz的频率下,所述熔喷无纺布的介电常数介于1.8至2.5之间。
5. 根据权利要求1所述的熔喷无纺布,其中在10GHz的频率下,所述熔喷无纺布的介电损耗介于0.0025至0.0050之间。
6. 根据权利要求1所述的熔喷无纺布,其中所述熔喷无纺布的极限氧指数介于30至35之间。
7. 根据权利要求1所述的熔喷无纺布,其中所述熔喷无纺布的熔喷温度介于300°C至350°C之间。
8. 一种熔喷无纺布,其特征在于,包括:  
彼此黏附的多条熔喷纤维,其中所述多条熔喷纤维中的每一者的材质包括:  
聚苯硫醚;以及  
聚酰亚胺,其中所述聚酰亚胺的玻璃转移温度介于128°C至169°C之间,所述聚酰亚胺的10%热重损失温度介于490°C至534°C之间,以及当所述聚酰亚胺溶于N-甲基-2-吡咯啉酮且固含量为30wt%时,黏度介于100cP至250cP之间。
9. 根据权利要求8所述的熔喷无纺布,其中基于所述聚苯硫醚的含量为100重量份,所述聚酰亚胺的含量为1重量份至10重量份。
10. 根据权利要求8所述的熔喷无纺布,其中所述多条熔喷纤维中的每一者的直径介于1 $\mu\text{m}$ 至10 $\mu\text{m}$ 。
11. 根据权利要求8所述的熔喷无纺布,其中在10GHz的频率下,所述熔喷无纺布的介电常数介于2.6至2.9之间,介电损耗介于0.0030至0.0050之间。
12. 根据权利要求8所述的熔喷无纺布,其中所述熔喷无纺布在温度140°C下静置24小时后的热收缩比例为5%以下,在温度180°C下静置24小时后的热收缩比例为10%以下。
13. 根据权利要求8所述的熔喷无纺布,其中所述熔喷无纺布的极限氧指数介于29至31之间。
14. 根据权利要求8所述的熔喷无纺布,其中所述熔喷无纺布的熔喷温度介于290°C至310°C之间。

## 熔喷无纺布

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种无纺布,尤其涉及一种熔喷无纺布。

### 背景技术

[0002] 无纺布是纺织品的一种产品,其未经过梭织或针织等传统编织方式制成。随着纺织产业的进步,已开发出通过熔喷制程制备出的无纺布,其可应用于纸尿裤、擦拭布、医疗卫材、运动服饰及羽绒服等用途。目前,通过熔喷制程制备出的无纺布的材质可使用具有优异的耐热性、耐化学品性、阻燃性等性质且称作“工程塑料(engineering plastic)”的热塑性树脂。然而,工程塑料在使用上仍有所限制。举例而言,聚醚酰亚胺的加工温度相当高(介于350℃至380℃),此对于一般机台而言不容易达成。此外,聚偏氟乙烯进行高温成型时,若加工温度达320℃以上则容易产生具有强烈腐蚀性的氢氟酸。因此,如何提升工程塑料的应用性仍为目前积极研究的重要课题。

### 发明内容

[0003] 本发明提供一种熔喷无纺布,其具有良好耐热性、良好阻燃性、良好尺寸稳定性、良好介电性质、低熔喷温度且燃烧后不会产生融滴现象。

[0004] 本发明另提供一种熔喷无纺布,其具有良好耐热性、良好阻燃性、良好耐化性、良好抗热收缩性、良好介电性质、低制程温度且燃烧后不会产生融滴现象。

[0005] 本发明的熔喷无纺布包括彼此黏附的多条熔喷纤维。多条熔喷纤维中的每一者的材质包括聚醚酰亚胺及聚酰亚胺,其中聚酰亚胺的玻璃转移温度介于128℃至169℃之间,聚酰亚胺的10%热重损失温度介于490℃至534℃之间,以及当聚酰亚胺溶于N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone;NMP)且固含量为30wt%时,黏度介于100cP至250cP之间。

[0006] 本发明的另一熔喷无纺布包括彼此黏附的多条熔喷纤维。多条熔喷纤维中的每一者的材质包括聚苯硫醚及聚酰亚胺,其中聚酰亚胺的玻璃转移温度介于128℃至169℃之间,聚酰亚胺的10%热重损失温度介于490℃至534℃之间,以及当聚酰亚胺溶于N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone;NMP)且固含量为30wt%时,黏度介于100cP至250cP之间。

[0007] 基于上述,本发明的熔喷无纺布通过包括材质含有聚醚酰亚胺及玻璃转移温度介于128℃至169℃之间,10%热重损失温度介于490℃至534℃之间,当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度介于100cP至250cP之间的聚酰亚胺,或者聚苯硫醚及玻璃转移温度介于128℃至169℃之间,10%热重损失温度介于490℃至534℃之间,当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度介于100cP至250cP之间的聚酰亚胺的多条熔喷纤维,使得熔喷无纺布具有良好耐热性、良好阻燃性、良好介电性质、低熔喷温度且燃烧后不会产生融滴现象。

[0008] 为了让本发明的上述特征和优点能更明显易懂,下文特举实施方式作详细说明如下。

## 具体实施方式

[0009] 在本文中,由“一数值至另一数值”表示的范围,是一种避免在说明书中一一列举该范围中的所有数值的概要性表示方式。因此,某一特定数值范围的记载,涵盖该数值范围内的任意数值以及由该数值范围内的任意数值界定出的较小数值范围,如同在说明书中明文写出该任意数值和该较小数值范围一样。

[0010] 在本文中,有时以键线式 (skeleton formula) 表示聚合物或基团的结构。这种表示法可以省略碳原子、氢原子以及碳氢键。当然,结构式中有明确绘出原子或原子基团的,则以示出者为准。

[0011] 本文使用的“约”、“近似”、“本质上”、或“实质上”包括所述值和在本领域普通技术人员确定的特定值的可接受的偏差范围内的平均值,考虑到所讨论的测量和与测量相关的误差的特定数量(即,测量系统的限制)。例如,“约”可以表示在所述值的一个或多个标准偏差内,或例如 $\pm 30\%$ 、 $\pm 20\%$ 、 $\pm 15\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 内。再者,本文使用的“约”、“近似”、“本质上”、或“实质上”可依测量性质或其它性质,来选择较可接受的偏差范围或标准偏差,而可不用一个标准偏差适用全部性质。

[0012] 为了提供具有良好耐热性、良好阻燃性、良好尺寸稳定性、良好介电性质、低熔喷温度且燃烧后不会产生融滴现象的熔喷无纺布,本发明提出一种熔喷无纺布,其可达到上述优点。以下,特举实施方式作为本发明确实能够据以实施的范例。

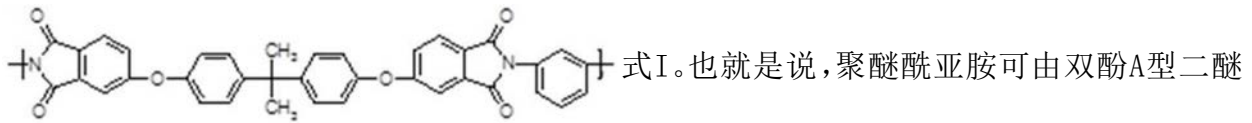
[0013] 本发明的一实施方式提供一种熔喷无纺布,其包括彼此黏附的多条熔喷纤维。详细而言,所述多条熔喷纤维彼此之间是相互任意交错的。在本实施方式中,熔喷无纺布的基重介于约 $1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $100\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

[0014] 在本实施方式中,多条熔喷纤维中的每一者的材质包括聚醚酰亚胺及聚酰亚胺。也就是说,熔喷无纺布的原料为包括聚醚酰亚胺及聚酰亚胺的母粒(即组成物)。详细而言,在本实施方式中,包括聚醚酰亚胺及聚酰亚胺的母粒(即组成物)的制造方法包括对聚醚酰亚胺及聚酰亚胺进行热熔制程,以混合聚醚酰亚胺及聚酰亚胺。热熔制程系利用升温和/或施加压力等加工方式,使多种材料(例如聚醚酰亚胺及聚酰亚胺)熔融且相互黏结混合。在本实施方式中,热熔制程例如可包括(但不限于):熔融混练造粒制程、热压制程、热风黏合制程、或熔融纺丝。在本实施方式中,热熔制程的制程温度可介于约 $300^\circ\text{C}$ 至约 $350^\circ\text{C}$ 之间。

[0015] 在本实施方式中,可通过如下方式来制造熔喷无纺布:使包括聚醚酰亚胺及聚酰亚胺的组成物高温熔融,并使熔融组成物从纺丝喷嘴呈纤维状喷出后,通过高温高速的气体来牵引所喷出的呈纤维状的熔融组成物,以于收集装置上获得多条熔喷纤维。在本实施方式中,直接收集多条熔喷纤维即可得到熔喷无纺布。然而,本发明并不以此为限,在其他实施方式中,收集到的多条熔喷纤维可再经过热压制程,从而得到熔喷纤维无纺布膜材(或称:熔喷纤维膜)。

[0016] 在本实施方式的每一熔喷纤维中,基于聚醚酰亚胺的含量为100重量份,聚酰亚胺的含量可为约1重量份至约10重量份。换言之,在包括聚醚酰亚胺及聚酰亚胺的组成物中,基于聚醚酰亚胺的使用量为100重量份,聚酰亚胺的使用量可为约1重量份至约10重量份。若聚酰亚胺的使用量低于1重量份,则无法明显提高聚醚酰亚胺的热加工性来进行熔喷纤维的制造;而若聚酰亚胺的使用量高于10重量份,则所述组成物的连续加工性不佳,难以制造均匀的熔喷纤维无纺布或其膜材。

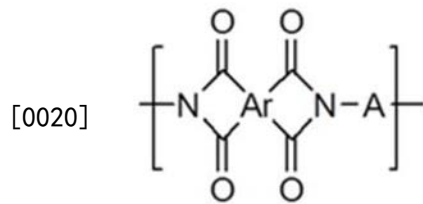
[0017] 聚醚酰亚胺为一种热塑性非结晶型聚合物,且具有溶剂可溶解的特性。在本实施方式中,聚醚酰亚胺可包括由以下式I表示的重复单元:



二酐(4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride)) (简称BPADA)与间苯二胺(m-phenylenediamine,简称m-PDA)进行反应而得。另外,在本实施方式中,聚醚酰亚胺亦可为市售品或经回收的粉体(亦即,二次料),其中所述市售品例如是:由沙特基础工业公司(Sabir)制造的纺丝级的ULTEM 9011PEI及ULTEM 1010PEI。在本实施方式中,聚醚酰亚胺的重量平均分子量可介于约44000g/mol至约50000g/mol之间。另外,聚醚酰亚胺本身具有良好的耐热性、阻燃性及可染性,故材质包括聚醚酰亚胺和聚酰亚胺的熔喷纤维具有良好的耐热性、阻燃性及可染性。

[0018] 在本实施方式中,聚酰亚胺的玻璃转移温度介于约128°C至约169°C之间,聚酰亚胺的10%热重损失温度介于约490°C至约534°C之间,以及当聚酰亚胺溶于N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone;NMP)且固含量为约30wt%时,黏度介于约100cP至约250cP之间。若聚酰亚胺的玻璃转移温度、10%热重损失温度及黏度未落在前述范围内,则于后续步骤制得的热塑性组成物的热加工性及热稳定性不佳。

[0019] 另外,在本实施方式中,聚酰亚胺可包括以式1表示的重复单元:



式1,

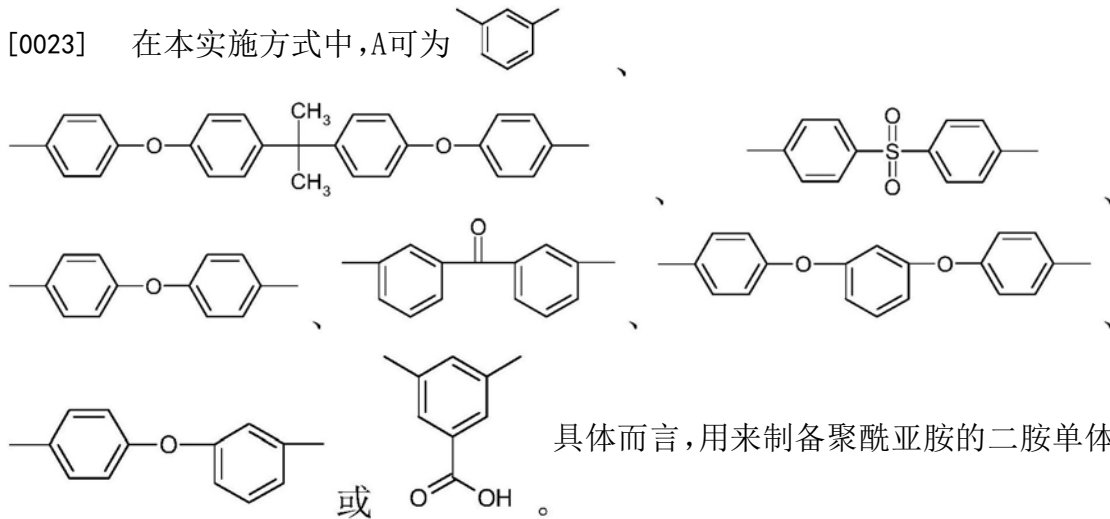
[0021] 其中Ar为衍生自含有芳香族基的四羧酸二酐化合物的四价有机基,A为衍生自含有芳香族基的二胺化合物的二价有机基。也就是说,Ar为含有芳香族基的四羧酸二酐化合物中除了2个羧酸酐基(-CO)<sub>2</sub>O以外的残基;而A为含有芳香族基的二胺化合物中除了2个氨基(-NH<sub>2</sub>)以外的残基。在本实施方式中,所述四价有机基和所述二价有机基中的至少一者含有醚基。也就是说,所述含有芳香族基的四羧酸二酐化合物和所述含有芳香族基的二胺化合物中的至少一者含有醚基。在本文中,所述含有芳香族基的四羧酸二酐化合物亦称为二酐单体,而所述含有芳香族基的二胺化合物亦称为二胺单体。在本实施方式中,聚酰亚胺可通过二酐单体与二胺单体进行反应而得。

[0022] 在本实施方式中,Ar可为

具体而言,用来制备聚酰亚胺的二酐单体可为双酚A型二醚二酐(4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride),简称BPADA)、二苯醚四甲酸二酐(oxydiphthalic anhydride),简称ODPA)、均苯四甲酸酐(pyromellitic dianhydride,简

称PMDA)、3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride,简称BTDA)、或3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride,简称BPDA)。

[0023] 在本实施方式中,A可为



二胺(meta-phenylene diamine,简称m-PDA)、2,2-双[(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(简称BAPP)、4,4'-二氨基二苯基砜(4,4'-diaminodiphenyl sulfone)、4,4'-二氨基二苯基醚(4,4'-oxydianiline/4,4'-diaminodiphenyl ether,简称ODA)、3,3'-二氨基二苯甲酮(3,3'-diaminobenzophenone)、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene,简称TPE-R)、3,4'-二氨基二苯基醚(3,4'-oxydianiline/3,4'-diaminodiphenyl ether)或3,5-二氨基苯甲酸(3,5-diaminobenzoic acid,简称DABA)。

[0024] 详细而言,在本实施方式中,聚酰亚胺例如可通过缩合聚合法及热环化法或者缩合聚合法及化学环化法来制备。缩合聚合法、热环化法及化学环化法分别可利用所属技术领域技术人员所周知的任何步骤来进行。在一实施方式中,通过缩合聚合法及化学环化法来制备聚酰亚胺可包括以下步骤:使二酐单体与二胺单体于溶剂中进行缩合聚合反应以形成聚酰胺酸溶液后,将脱水剂与酰亚胺化剂加入聚酰胺酸溶液中以进行酰亚胺化反应(即脱水环化反应)来形成聚酰亚胺。在另一实施方式中,通过缩合聚合法及热环化法来制备聚酰亚胺可包括以下步骤:使二酐单体与二胺单体于溶剂中进行缩合聚合反应以形成聚酰胺酸溶液后,加热聚酰胺酸溶液以进行酰亚胺化反应(即脱水环化反应)来形成聚酰亚胺。

[0025] 所述溶剂并无特别限定,只要能够溶解二酐单体与二胺单体即可。具体而言,所述溶剂的实例包括(但不限于):N,N-二甲基乙酰胺(N,N-dimethylacetamide;DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide;DMF)、N,N'-二乙基乙酰胺、NMP、 $\gamma$ -丁内酯、六甲基磷酸三酰胺等酰胺系溶剂;四甲基脲、N,N-二甲基乙基脲等脲系溶剂;二甲基亚砜、二苯基砜、四甲基砜等亚砜或砜系溶剂;氯仿、二氯甲烷等卤化烷基系溶剂;苯、甲苯等芳香族烃系溶剂;苯酚、甲酚等酚系溶剂;或四氢呋喃、1,3-二氧戊烷、二甲醚、二乙醚、对甲酚甲醚等醚系溶剂。上述溶剂可单独使用或组合多种来使用。为提高二酐单体与二胺单体的溶解性及反应性,溶剂较佳为DMAc、DMF、NMP等酰胺系溶剂。另外,所述脱水剂的实例包括(但不限于):乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐或三氟乙酸酐;所述酰亚胺化剂的实例包括但不限于:吡啶、甲基吡啶、喹啉或异喹啉。

[0026] 在本实施方式中,用以制备聚酰亚胺的二胺单体的种类数和二酐单体的种类数并不限制,只要聚酰亚胺的玻璃转移温度介于约128℃至约169℃之间,10%热重损失温度介于约490℃至约527℃之间,以及黏度在溶剂为NMP且固含量为30wt%的情况下介于171cP至250cP之间且具有适当的热熔加工性及溶剂可溶解的特性即可。举例而言,聚酰亚胺可通过一种二胺单体与一种二酐单体反应而得。举另一例而言,聚酰亚胺可通过多种二胺单体与一种二酐单体反应而得、一种二胺单体与多种二酐单体反应而得、或者多种二胺单体与多种二酐单体反应而得。

[0027] 在本实施方式的熔喷制程中,熔喷无纺布的熔喷温度可介于约300℃至约350℃之间。一般来说,在未改质聚酰亚胺熔喷无纺布的制程中,熔喷温度介于约380℃至约400℃之间。有鉴于此,本实施方式的熔喷无纺布可在降低的熔喷温度下制造。

[0028] 在本实施方式的熔喷制程中,所述高温高速的气体的温度介于约400℃至约450℃之间,气流牵伸压力介于约3kg/cm<sup>2</sup>至约7kg/cm<sup>2</sup>之间。另外,所述高温高速的气体可为空气或氮气。

[0029] 在本实施方式中,每一熔喷纤维的直径介于约1μm至约10μm。也就是说,本实施方式的熔喷无纺布可由极细的微米纤维构成。

[0030] 在本实施方式中,在10GHz的频率下,熔喷无纺布的介电常数介于约1.8至约2.5之间,且介电损耗介于约0.0025至约0.0050之间。也就是说,本实施方式的熔喷无纺布具有良好的介电性质。如此一来,本实施方式的熔喷无纺布适合应用于软性印刷电路板中以作为基板使用。另一方面,如前文所述,在10GHz的频率下,熔喷无纺布的介电损耗介于约0.0025至约0.0050之间,因此熔喷无纺布可符合第五代移动通信系统(5th generation mobile networks, 5G)的规格需求。

[0031] 在本实施方式中,熔喷无纺布的极限氧指数(LOI)介于约30至约35之间。也就是说,本实施方式的熔喷无纺布具有良好的阻燃性。

[0032] 值得说明的是,在本实施方式中,熔喷无纺布包括材质含有聚酰亚胺及聚酰亚胺的多条熔喷纤维,且聚酰亚胺的玻璃转移温度介于128℃至169℃之间,聚酰亚胺的10%热重损失温度介于490℃至534℃之间,以及当聚酰亚胺溶于NMP且固含量为30wt%时,黏度介于100cP至250cP之间,藉此熔喷无纺布得以具有良好耐热性、良好阻燃性、良好尺寸稳定性、良好介电性质、低熔喷温度且燃烧后不会产生融滴现象。

[0033] 另外,在本实施方式的每一熔喷纤维中,基于聚酰亚胺的含量为100重量份,聚酰亚胺的含量为约1重量份至约10重量份,因此聚酰亚胺可视为主要组分,聚酰亚胺可视为用以赋予聚酰亚胺良好热加工性的塑化剂,藉以降低制造熔喷纤维时的熔喷温度。

[0034] 另外,如前文所述,在本实施方式中,聚酰亚胺赋予材质包括聚酰亚胺和聚酰亚胺的熔喷纤维良好的耐热性、阻燃性及可染性,亦即熔喷无纺布具有良好的耐热性、阻燃性及可染性。

[0035] 另外,本实施方式的熔喷无纺布能够应用于热塑碳纤复合材料。详细而言,熔喷无纺布因熔喷纤维的材质包括聚酰亚胺及玻璃转移温度介于约128℃至约169℃之间,10%热重损失温度介于约490℃至约527℃之间,当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度介于约171cP至约250cP之间的聚酰亚胺,使得将其与碳纤布进行热压处理以制造热塑碳纤复合材料的制程能够具有以下优点:因熔喷无纺布受热均匀而制程快速且树脂含浸性增加,因熔

喷无纺布的熔喷温度低而加工制程温度降低,以及因聚醚酰亚胺具热降解不明显且可重复热加工的特性而具循环经济。

[0036] 另外,为了提供具有良好耐热性、良好阻燃性、良好耐化性、良好抗热收缩性、良好介电性质、低制程温度且燃烧后不会产生融滴现象的熔喷无纺布,本发明提出另一种熔喷无纺布,其可达到上述优点。以下,特举实施方式作为本发明确实能够据以实施的范例。

[0037] 本发明的另一实施方式提供一种熔喷无纺布,其包括彼此黏附的多条熔喷纤维。详细而言,所述多条熔喷纤维彼此之间是相互任意交错的。在本实施方式中,熔喷无纺布的基重介于约 $5\text{g}/\text{m}^2$ 至 $100\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

[0038] 在本实施方式中,多条熔喷纤维中的每一者的材质包括聚苯硫醚及聚酰亚胺。也就是说,熔喷无纺布的原料为包括聚苯硫醚及聚酰亚胺的母粒(即组成物)。详细而言,在本实施方式中,包括聚苯硫醚及聚酰亚胺的母粒(即组成物)的制造方法包括对聚苯硫醚及聚酰亚胺进行热熔制程,以混合聚苯硫醚及聚酰亚胺。热熔制程系利用升温和/或施加压力等加工方式,使多种材料(例如聚醚酰亚胺及聚酰亚胺)熔融且相互黏结混合。在本实施方式中,热熔制程例如可包括(但不限于):熔融混练造粒制程、热压制程、热风黏合制程、或熔融纺丝。在本实施方式中,热熔制程的制程温度可介于约 $300^\circ\text{C}$ 至约 $350^\circ\text{C}$ 之间。

[0039] 在本实施方式中,可通过如下方式来制造熔喷无纺布:使包括聚苯硫醚及聚酰亚胺的组成物高温熔融,并使熔融组成物从纺丝喷嘴呈纤维状喷出后,通过高温高速的气体来牵引所喷出的呈纤维状的熔融组成物,以于收集装置上获得多条熔喷纤维。在本实施方式中,直接收集多条熔喷纤维即可得到熔喷无纺布。然而,本发明并不以此为限,在其他实施方式中,收集到的多条熔喷纤维可再经过热压制程,从而得到熔喷纤维无纺布膜材(或称:熔喷纤维膜)。

[0040] 在本实施方式的每一熔喷纤维中,基于聚苯硫醚的含量为100重量份,聚酰亚胺的含量可为约1重量份至约10重量份。换言之,在包括聚苯硫醚及聚酰亚胺的组成物中,基于聚苯硫醚的使用量为100重量份,聚酰亚胺的使用量可为约1重量份至约10重量份。若聚酰亚胺的使用量低于1重量份,则无法明显提高聚苯硫醚的热加工性来进行熔喷纤维的制造;而若聚酰亚胺的使用量高于10重量份,则所述组成物的连续加工性不佳,难以制造均匀的熔喷纤维无纺布或其膜材。

[0041] 聚苯硫醚为一种热塑性聚合物。在本实施方式中,聚苯硫醚可包括由以下式II表示的重复单元:

$\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-S)-}$  式II。在本实施方式中,聚苯硫醚可为市售品,其中所述市售

品例如是:由大日本油墨公司制造的PPS TR03G。另外,聚苯硫醚本身具有良好的耐热性、阻燃性及耐化性,故材质包括聚苯硫醚和聚酰亚胺的熔喷纤维具有良好的耐热性、阻燃性及耐化性。

[0042] 在本实施方式中,聚酰亚胺的玻璃转移温度介于约 $128^\circ\text{C}$ 至约 $169^\circ\text{C}$ 之间,聚酰亚胺的10%热重损失温度介于约 $490^\circ\text{C}$ 至约 $534^\circ\text{C}$ 之间,以及当聚酰亚胺溶于NMP且固含量为约30wt%时,黏度介于约100cP至约250cP之间。若聚酰亚胺的玻璃转移温度、10%热重损失温度及黏度未落在前述范围内,则于后续步骤制得的热塑性组成物的热加工性及热稳定性不佳。在本实施方式中,聚酰亚胺为含醚基的聚酰亚胺,藉此可提高所述组成物的高温热加工性。另外,在本实施方式中,聚酰亚胺可包括以式1表示的重复单元:



备聚酰亚胺可包括以下步骤:使二酐单体与二胺单体于溶剂中进行缩合聚合反应以形成聚酰胺酸溶液后,加热聚酰胺酸溶液以进行酰亚胺化反应(即脱水环化反应)来形成聚酰亚胺。

[0048] 所述溶剂并无特别限定,只要能够溶解二酐单体与二胺单体即可。具体而言,所述溶剂的实例包括(但不限于):DMAc、DMF、N,N'-二乙基乙酰胺、NMP、 $\gamma$ -丁内酯、六甲基磷酸三酰胺等酰胺系溶剂;四甲基脲、N,N-二甲基乙基脲等脲系溶剂;二甲基亚砷、二苯基砷、四甲基砷等亚砷或砷系溶剂;氯仿、二氯甲烷等卤化烷基系溶剂;苯、甲苯等芳香族烃系溶剂;苯酚、甲酚等酚系溶剂;或四氢呋喃、1,3-二氧戊烷、二甲醚、二乙醚、对甲酚甲醚等醚系溶剂。上述溶剂可单独使用或组合多种来使用。为提高二酐单体与二胺单体的溶解性及反应性,溶剂较佳为DMAc、DMF、NMP等酰胺系溶剂。另外,所述脱水剂的实例包括(但不限于):乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐或三氟乙酸酐;所述酰亚胺化剂的实例包括但不限于:吡啶、甲基吡啶、喹啉或异喹啉。

[0049] 在本实施方式中,用以制备聚酰亚胺的二胺单体的种类数和二酐单体的种类数并不限制,只要聚酰亚胺的玻璃转移温度介于约128°C至约169°C之间,10%热重损失温度介于约490°C至约527°C之间,以及黏度在溶剂为NMP且固含量为30wt%的情况下介于171cP至250cP之间且具有适当的热熔加工性及溶剂可溶解的特性即可。举例而言,聚酰亚胺可通过一种二胺单体与一种二酐单体反应而得。举另一例而言,聚酰亚胺可通过多种二胺单体与一种二酐单体反应而得、一种二胺单体与多种二酐单体反应而得、或者多种二胺单体与多种二酐单体反应而得。

[0050] 在本实施方式的熔喷制程中,熔喷无纺布的熔喷温度介于约290°C至约310°C之间。一般来说,在未改质聚苯硫醚熔喷无纺布的制程中,熔喷温度介于约300°C至约320°C之间。有鉴于此,本实施方式的熔喷无纺布可在降低的熔喷温度下制造。

[0051] 在本实施方式的熔喷制程中,所述高温高速的气体的温度介于约300°C至约350°C之间、气流牵伸压力介于约3kg/cm<sup>2</sup>至约7kg/cm<sup>2</sup>之间。另外,所述高温高速的气体可为空气或氮气。

[0052] 在本实施方式中,每一熔喷纤维的直径介于约1 $\mu$ m至约10 $\mu$ m。也就是说,本实施方式的熔喷无纺布可由极细的微米纤维构成。

[0053] 在本实施方式中,在10GHz的频率下,熔喷无纺布的介电常数介于约2.6至约2.9之间,且介电损耗介于约0.0030至约0.0050之间。也就是说,本实施方式的熔喷无纺布具有良好的介电性质。如此一来,本实施方式的熔喷无纺布适合应用于软性印刷电路板中以作为基板使用。另一方面,如前文所述,在10GHz的频率下,熔喷无纺布的介电损耗介于约0.0030至约0.0050之间,因此熔喷无纺布可符合第五代移动通信系统(5th generation mobile networks, 5G)的规格需求。

[0054] 在本实施方式中,熔喷无纺布在温度140°C下静置24小时后的热收缩比例为约5%以下,以及在温度180°C下静置24小时后的热收缩比例为约10%以下。也就是说,本实施方式的熔喷无纺布在高温下具抗热收缩性。一般而言,未改质聚苯硫醚熔喷无纺布因具耐高温特性而常于高温下使用,但其在高温下却存在热收缩现象,例如在温度140°C下静置24小时后的热收缩比例通常大于10%。有鉴于此,相较于习知未改质聚苯硫醚熔喷无纺布,本实施方式的熔喷无纺布在高温下具有良好的抗热收缩性。

[0055] 在本实施方式中,熔喷无纺布的极限氧指数介于约29至约31之间。也就是说,本实施方式的熔喷无纺布具有良好的阻燃性。

[0056] 值得说明的是,在本实施方式中,熔喷无纺布包括材质含有聚苯硫醚及聚酰亚胺的多条熔喷纤维,且聚酰亚胺的玻璃转移温度介于128℃至169℃之间,聚酰亚胺的10%热重损失温度介于490℃至534℃之间,以及当聚酰亚胺溶于NMP且固含量为30wt%时,黏度介于100cP至250cP之间,藉此熔喷无纺布得以具有良好耐热性、良好阻燃性、良好耐化性、良好抗热收缩性、良好介电性质、低制程温度且燃烧后不会产生融滴现象。

[0057] 另外,在本实施方式的每一熔喷纤维中,基于聚苯硫醚的含量为100重量份,聚酰亚胺的含量为约1重量份至约10重量份,因此聚苯硫醚可视为主要组分,聚酰亚胺可视为用以赋予聚苯硫醚良好热加工性的塑化剂,藉以降低制造熔喷纤维时的熔喷温度。

[0058] 另外,如前文所述,在本实施方式中,聚苯硫醚赋予材质包括聚苯硫醚和聚酰亚胺的熔喷纤维良好的耐热性、阻燃性及耐化性,亦即熔喷无纺布具有良好的耐热性、阻燃性及耐化性。

[0059] 另外,如前文所述,在本实施方式中,熔喷无纺布具有良好耐化性且由极细的微米纤维构成,藉此熔喷无纺布能够作为为过滤膜,甚至作为有机溶剂的过滤膜。

[0060] 下文将参照实施例1至实施例3及比较例1至比较例2,更具体地描述本发明的特征。虽然描述了以下实施例,但是在不逾越本发明范畴的情况下,可适当地改变所用材料、其量及比率、处理细节以及处理流程等等。因此,不应由下文所述的实施例对本发明作出限制性地解释。

[0061] 合成例1

[0062] 根据前文所揭示的聚酰亚胺的制备方法来形成合成例1的聚酰亚胺后,分别对合成例1的聚酰亚胺进行玻璃转移温度(T<sub>g</sub>)、10%热重损失温度(T<sub>d10%</sub>)及黏度的测量。前述测量项目的说明如下,且测量结果显示于表1中。

[0063] <玻璃转移温度(T<sub>g</sub>)的测量>

[0064] 使用热机械分析仪(马雅(Maia)公司制造,型号:DSC200 F3)分别对合成例1的聚酰亚胺在氮气环境及升温速率设定为10℃/min的条件下进行玻璃转移温度(℃)的测定。

[0065] <10%热重损失温度(T<sub>d10%</sub>)的测量>

[0066] 通过热重分析仪(TA仪器公司制造,型号:Q50)分别对合成例1的聚酰亚胺在氮气环境以及升温速度设定为20℃/min的条件下进行测量并记录各聚酰亚胺的重量变化,其中各聚酰亚胺损失10%重量时所测量到的温度即为10%热重损失温度(℃)。

[0067] <黏度的测量>

[0068] 首先,分别将合成例1的聚酰亚胺溶于溶剂NMP中以形成固含量为30wt%的多个样品溶液。接着,通过回转式黏度计(美国布鲁克菲尔德(Brookfield)制造,型号:DV-II+Pro Viscometer)在室温下分别对所述样品溶液进行黏度(cP)测量。

[0069] 表1

[0070]	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d10%</sub> (°C)	黏度 (cP)
合成例1	141	509	100

[0071] 实施例1

[0072] 通过以下步骤来制备实施例1的母粒。将100重量份的聚酰亚胺(沙特基础工业

公司(Sabir)制造的ULTEM 1010PEI)以及5重量份的合成例1的聚酰亚胺加入至双螺杆挤出机中,并在温度320°C的条件下进行熔融混练造粒制程,以制得实施例1的母粒(即组成物)。

[0073] 接着,将实施例1的母粒进行熔喷制程来制造实施例1的熔喷无纺布,其中熔喷制程的条件如下:熔喷温度为约345°C,纺嘴孔径为约0.3mm、高温高速的气体温度为约450°C、高温高速的气体牵伸压力为约7kg/cm<sup>2</sup>、转速为约8rpm、收集距离为约15cm。实施例1的熔喷无纺布的基重为约10g/m<sup>2</sup>,实施例1的熔喷无纺布的厚度为约0.022mm,实施例1的熔喷无纺布中的熔喷纤维的平均直径为约4μm。

[0074] 实施例2

[0075] 通过以下步骤来制备实施例2的母粒。将100重量份的聚醚酰亚胺(沙特基础工业公司(Sabir)制造的ULTEM 1010PEI)以及7重量份的合成例1的聚酰亚胺加入至双螺杆挤出机中,并在温度320°C的条件下进行熔融混练造粒制程,以制得实施例2的母粒(即组成物)。

[0076] 接着,将实施例2的母粒进行熔喷制程来制造实施例2的熔喷无纺布,其中熔喷制程的条件如下:熔喷温度为约350°C,纺嘴孔径为约0.3mm、高温高速的气体温度为约470°C、高温高速的气体牵伸压力为约7kg/cm<sup>2</sup>、转速为约9rpm、收集距离为约20cm。实施例2的熔喷无纺布的基重为约15g/m<sup>2</sup>,实施例2的熔喷无纺布的厚度为约0.05mm,实施例2的熔喷无纺布中的熔喷纤维的平均直径为约10μm。

[0077] 实施例3

[0078] 通过以下步骤来制备实施例3的母粒。将100重量份的聚苯硫醚(大日本油墨公司(DIC)制造的PPS TR03G)以及3.7重量份的合成例1的聚酰亚胺加入至双螺杆挤出机中,并在温度300°C的条件下进行熔融混练造粒制程,以制得实施例3的母粒(即组成物)。

[0079] 接着,将实施例3的母粒进行熔喷制程来制造实施例3的熔喷无纺布,其中熔喷制程的条件如下:熔喷温度为约300°C,纺嘴孔径为约0.3mm、高温高速的气体温度为约320°C、高温高速的气体牵伸压力为约7kg/m<sup>2</sup>、转速为约8rpm、收集距离为约3cm。实施例3的熔喷无纺布的基重为约90g/m<sup>2</sup>,实施例3的熔喷无纺布的厚度为约0.20mm,实施例3的熔喷无纺布的平均孔径为约2.54μm,以及实施例3的熔喷无纺布中的熔喷纤维的平均直径为约1.9μm。

[0080] 比较例1

[0081] 在比较例1中,单单使用聚苯硫醚(大日本油墨公司(DIC)制造的PPS TR03G)作为母粒进行熔喷制程来制造比较例1的熔喷无纺布,其中熔喷制程的条件如下:熔喷温度为约300°C,纺嘴孔径为约0.3mm、高温高速的气体温度为约320°C、高温高速的气体牵伸压力为约7kg/m<sup>2</sup>、转速为约8rpm、收集距离为约6cm。比较例1的熔喷无纺布的基重为约80g/m<sup>2</sup>,比较例1的熔喷无纺布的厚度为约0.25mm,比较例1的熔喷无纺布的平均孔径为约10.36μm,以及比较例1的熔喷无纺布中的熔喷纤维的平均直径为约4.3μm。也就是说,比较例1是直接使用聚苯硫醚市售品大日本油墨公司(DIC)制造的PPS TR03G来制造熔喷无纺布。

[0082] 比较例2

[0083] 在比较例2中,单单使用聚苯硫醚(大日本油墨公司(DIC)制造的PPS TR03G)作为母粒进行熔喷制程来制造比较例2的熔喷无纺布,其中熔喷制程的条件如下:熔喷温度为约300°C,纺嘴孔径为约0.3mm、高温高速的气体温度为约320°C、高温高速的气体牵伸压力为约7kg/m<sup>2</sup>、转速为约8rpm、收集距离为约4cm。比较例2的熔喷无纺布的基重为约80g/m<sup>2</sup>,比较例2的熔喷无纺布的厚度为约0.25mm,以及比较例2的熔喷无纺布中的熔喷纤维的平均直径

为约10 $\mu\text{m}$ 。也就是说,比较例2是直接使用聚苯硫醚市售品PPS TR03G来制造熔喷无纺布。

[0084] 比对实施例3的熔喷无纺布的规格与比较例1的熔喷无纺布的规格可知,在相同的熔喷条件下,实施例3的熔喷无纺布中的熔喷纤维的平均直径(1.9 $\mu\text{m}$ )小于比较例1的熔喷无纺布中的熔喷纤维的平均直径(4.3 $\mu\text{m}$ ),且实施例3的熔喷无纺布的平均孔径(2.54 $\mu\text{m}$ )小于比较例1的熔喷无纺布的平均孔径(10.36 $\mu\text{m}$ )。此结果显示,本发明的熔喷纤维的材质包括聚苯硫醚及玻璃转移温度介于约128 $^{\circ}\text{C}$ 至约169 $^{\circ}\text{C}$ 之间,10%热重损失温度介于约490 $^{\circ}\text{C}$ 至约527 $^{\circ}\text{C}$ 之间,当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度介于约171cP至约250cP之间的聚酰亚胺的熔喷无纺布可具有极细纤维及小孔径。

[0085] 另外,分别对实施例1-3的熔喷无纺布进行介电常数及介电损耗的测量,分别对实施例1-3的熔喷无纺布进行极限氧指数的测试,以及分别对实施例3及比较例2的熔喷无纺布进行热收缩比例的测量、抗拉强度的测量及耐化性评估。前述测量项目的说明如下,且测量结果显示于表2、表3、表4、表5中。

[0086] 〈介电常数、介电损耗的测量〉

[0087] 首先,将实施例1-3的熔喷无纺布分别制作成长宽尺寸为10cm $\times$ 10cm的样品。接着,将该些样品分别置于烘箱中以100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度烘烤6小时后,使用介电常数测定装置(对该些样品的介电常数及介电损耗进行测量,其中测量频率为10GHz。测量结果显示在下方表2中。

[0088] 表2

[0089]

	介电常数	介电损耗
实施例1	1.98~2.34	0.0025~0.0030
实施例2	1.8~2.4	0.0030~0.0050
实施例3	2.6~2.9	0.0030~0.0050

[0090] 由上述表2可知,实施例1-3的熔喷无纺布都具有低介电常数及低介电损耗,并且介电损耗的表现符合5G的规格需求(即:介电损耗(Df)小于或等于0.0050)。此结果显示,本发明的熔喷无纺布通过熔喷纤维的材质包括聚酰亚胺及玻璃转移温度、10%热重损失温度及当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度都在特定范围内的聚酰亚胺,或者聚苯硫醚及玻璃转移温度、10%热重损失温度及当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度都在特定范围内的聚酰亚胺,使得本发明的熔喷无纺布具有良好的介电性质。

[0091] 〈极限氧指数的测试〉

[0092] 依据ASTM D2863,对实施例1-3的熔喷无纺布进行极限氧指数(LOI)的测试,并将各测试结果显示在下方表3中。此外,在测试极限氧指数的过程中,以肉眼观察实施例1-3的熔喷无纺布燃烧后是否有融滴现象,并同样将各评估结果显示在下方表3中。一般而言,极限氧指数 $\geq 28$ ,即表示阻燃性佳。

[0093] 表3

	阻燃效果	
	LOI	融滴与否
[0094] 实施例 1	31	否
实施例 2	31	否
实施例 3	34	否

[0095] 由上述表3可知,实施例1-3的熔喷无纺布的极限氧指数分别为31、31及34,并且燃烧后不造成融滴现象。此结果显示,本发明的熔喷无纺布通过熔喷纤维的材质包括聚醚酰亚胺及玻璃转移温度、10%热重损失温度及当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度都在特定范围内的聚酰亚胺,或者聚苯硫醚及玻璃转移温度、10%热重损失温度及当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度都在特定范围内的聚酰亚胺,使得本发明的熔喷无纺布具有良好的阻燃效果且不会造成融滴现象。

[0096] 〈热收缩比例的测量〉

[0097] 首先,将实施例3及比较例2的熔喷无纺布分别制作成长度尺寸为10cm的多个正方形样品。接着,将实施例3及比较例2的熔喷无纺布的该些样品分别在温度80℃、140℃及180℃下静置24小时后,测量各样品的长度尺寸。之后,通过以下公式计算出各样品的热收缩比例:热收缩比例=100%×[(原先无纺布长度-在特定温度下经24小时后的无纺布长度)/原先无纺布长度]。计算后的结果显示在下方表4中。在表4中,数值越小,表示熔喷无纺布的抗热收缩性越佳。

[0098] 〈抗拉强度的测量〉

[0099] 首先,将实施例3及比较例2的熔喷无纺布分别制作成长宽尺寸为150mm×25mm且呈哑铃状或是狗骨头状的样品。接着,依据ASTM D5034,使用拉力试验机(型号GT-7001-MC10,高铁检测仪器公司制造)来测量沿机械方向(Machine Direction,MD)上,该些样品的抗拉强度(kgf),其中拉伸速率为300mm/min。测量结果显示在下方表4中。在表4中,数值越大,表示熔喷无纺布的机械性质越佳。

[0100] 表4

	热收缩比例(%)			抗拉强度(kgf)
	80℃	140℃	180℃	
[0101] 实施例 3	0	5	10	18
比较例 2	0	18	30	18

[0102] 由上述表4可知,与仅使用聚苯硫醚来制造的比较例2的熔喷无纺布相比,实施例3的熔喷无纺布在温度140℃及180℃下静置24小时后都呈现较佳的抗热收缩性。此结果显示,本发明的熔喷无纺布通过熔喷纤维的材质包括聚苯硫醚及玻璃转移温度、10%热重损失温度及当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度都在特定范围内的聚酰亚胺,得以改善抗热收缩性。

[0103] 另外,由上述表4可知,实施例3的熔喷无纺布及比较例2的熔喷无纺布具有相近的抗拉强度。此结果显示,本发明的熔喷纤维的材质包括聚苯硫醚及玻璃转移温度、10%热重损失温度及当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度都在特定范围内的聚酰亚胺的熔喷无纺

布与仅使用聚苯硫醚来制造的熔喷无纺布具有类似的机械性质。

[0104] 〈耐化性的评估〉

[0105] 首先,将实施例3及比较例2的熔喷无纺布分别制作成重量为10g的多个样品。接着,在特定温度下,将实施例3及比较例2的熔喷无纺布的该些样品分别浸泡于各种不同的化学溶剂中静置特定时间后,测量各样品的重量(g)。之后,通过以下公式计算出各样品的重量损失:重量损失=100%×[(样品浸泡后的重量-样品浸泡前的重量)/样品浸泡前的重量],并根据以下耐化性评估标准来评估耐化性。各样品的浸泡条件及评估结果显示在下方表5中。

[0106] 〈耐化性评估标准〉

[0107] O:重量损失=0%

[0108] X:重量损失≠0%

[0109] 表5

		实施例 3	比较例 2
[0110] 浸泡 条件	甲苯溶剂 (温度: 50°C、时间: 1 小时)	O	O
	对二甲苯溶剂 (温度: 50°C、时间: 1 小时)	O	O
	1M 硝酸溶剂 (温度: 50°C、时间: 1 小时)	O	O
	37%盐酸溶剂 (温度: 50°C、时间: 1 小时)	O	O
	50%氢氧化钠溶剂 (温度: 80°C、时间: 1 小时)	O	O
	50%氢氧化钠溶剂 (温度: 180°C、时间: 8 小时)	O	O

[0111] 由上述表5可知,实施例3的熔喷无纺布及比较例2的熔喷无纺布分别在特定温度下浸泡于酸碱化学溶剂中静置特定时间后都未发生重量损失的状况。也就是说,实施例3的熔喷无纺布及比较例2的熔喷无纺布的纤维结构都未被酸碱化学溶剂腐蚀。此结果显示,本发明的熔喷纤维的材质包括聚苯硫醚及玻璃转移温度、10%热重损失温度及当溶于NMP且固含量为30wt%时的黏度都在特定范围内的聚酰亚胺的熔喷无纺布与仅使用聚苯硫醚来制造的熔喷无纺布具有类似且良好的耐化性。

[0112] 虽然本发明已以实施方式揭示如上,然其并非用以限定本发明,任何所属技术领域中技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作些许的更改与润饰,故本发明的保护范围当视权利要求所界定的为准。