



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115073727 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202210692648.4	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2015.06.02	<i>C08G 65/40</i> (2006.01)
(30) 优先权数据	<i>C08L 71/10</i> (2006.01)
1410221.4 2014.06.09 GB	<i>B32B 15/01</i> (2006.01)
(62) 分案原申请数据	<i>B32B 15/18</i> (2006.01)
201580030246.6 2015.06.02	<i>B32B 15/20</i> (2006.01)
(71) 申请人 威格斯制造有限公司	<i>B32B 7/12</i> (2006.01)
地址 英国兰开夏郡	<i>B32B 33/00</i> (2006.01)
(72) 发明人 克里斯托弗·克劳利	
保罗·科尔斯卡登 劳里·克劳奇	
杰森·保罗·贝尔	
(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限	
公司 44224	
专利代理师 黎艳	

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

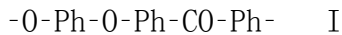
聚合材料

(57) 摘要

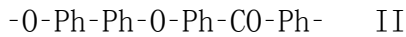
一种包含第一部分和第二部分的部件,其中所述第二部分与所述第一部分接触,其中:(i)所述第一部分包含聚合物,其具有下式重复单元:-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-I和下式重复单元:-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-II其中Ph表示亚苯基部分;和(ii)所述第二部分包含金属。

1. 一种包含第一部分和第二部分的部件,其中所述第二部分与所述第一部分接触,且其中所述第二部分的与所述第一部分接触的表面用选自火焰处理、机械研磨和化学处理的处理方式进行处理,其中:

(i) 所述第一部分包含聚合物,其具有下式重复单元:



和下式重复单元:



其中Ph表示亚苯基部分;和

(ii) 所述第二部分包含金属;

其中,在所述聚合物中,以下关系式适用:

$$\log_{10}(X\%) > 1.50 - 0.26MV;$$

其中X%是指如实例22中所述测量的结晶度%,且MV是指使用毛细管流变仪,使用0.5mm(毛细直径) x 3.175mm(毛细长度)的圆形横截面碳化钨模,以 $1000s^{-1}$ 剪切率在 $340^{\circ}C$ 下操作所测量的熔融粘度。

2. 根据权利要求1所述的部件,其中所述第二部分包含选自铝和钢的金属。

3. 根据权利要求1或2所述的部件,其中所述第二部分包含铝。

4. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中所述预处理为化学处理。

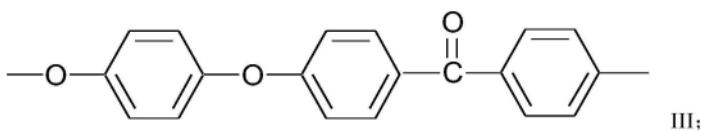
5. 根据权利要求4所述的部件,其中所述预处理为蚀刻。

6. 根据权利要求5所述的部件,其中所述蚀刻包括氧化制剂,该氧化制剂包含 Fe^{3+} 化合物。

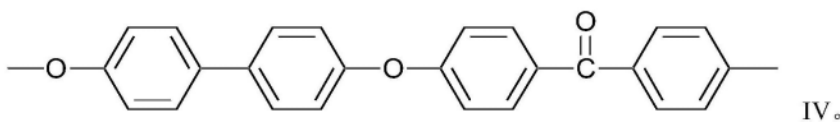
7. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中所述聚合物与所述第二部分的总表面积的小于95%接触。

8. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中所述重复单元I和II的相对摩尔比例I:II为65:35到95:5。

9. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中所述式I重复单元具有以下结构:



且所述式II重复单元具有以下结构:



10. 根据权利要求9所述的部件,其中所述聚合物包括68到82摩尔%(例如72到77摩尔%)的式III单元和18到32摩尔%(例如23到28摩尔%)的式IV单元。

11. 根据权利要求9或10所述的部件,其中所述聚合物中的式III和IV单元的摩尔%的总和为至少95摩尔%,且定义为式III单元的摩尔%除以式IV单元的摩尔%的比率在1.8到5.6范围内。

12. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中所述聚合物的 T_m 在 290 到 $310^{\circ}C$ 范围内。

13. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中所述聚合物为包括所述聚合物和填料的组合物的一部分。

14. 根据权利要求13所述的部件,其中所述填料选自玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、碳黑和氟碳树脂,并且优选地,所述填料为玻璃纤维。

15. 根据权利要求13或权利要求14所述的部件,其中所述组合物包括大于10重量%的填料。

16. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中分离所述第一与第二部分所需要的力大于当第一与第二部分之间仅存在机械相互作用时分离相同第一和第二部分将需要的力。

17. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中所述第一部分与所述第二部分接触的面积为至少 1cm^2 (优选为至少 25cm^2);垂直于第一与第二部分之间的界面所测量的所述第一部分的厚度为至少 1mm (优选为至少 2mm)且小于 20mm ;且垂直于第一与第二部分之间的界面所测量的所述第二部分的厚度为至少 1mm 且小于 20mm 。

18. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中所述第一部分覆在所述第二部分上面,并且优选地,所述第一部分包括位于所述第二部分上的包覆模制区域。

19. 根据前面权利要求中任一项所述的部件,其中所述部件为移动电子装置的一部分,所述移动电子装置例如用于连接到万维网或用于通信的装置。

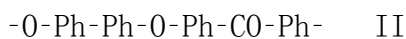
20. 一种制造部件(例如,如权利要求1到19中任一项中所述的部件)的方法,所述方法包含:

(a) 选择包含金属的第二部分;

(b) 选择包含聚合物的第一部分或选择包含所述聚合物的所述第一部分的前体,其中所述第一部分包含聚合物,其具有下式重复单元:



和下式重复单元:



其中Ph表示亚苯基部分;和

(c) 使所述第二部分与所述第一部分或所述前体接触。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述聚合物和所述金属为如权利要求1到19中任一项中所述。

22. 根据权利要求20或21所述的方法,其中,在步骤(c)之前,对所述第二部分进行处理,以改变所述第二部分的后续要与所述第一部分或所述前体接触的表面。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述处理包含这样的步骤,所述步骤包含用包括 Fe^{3+} 化合物的氧化制剂处理所述第二部分。

聚合材料

[0001] 本发明涉及聚合材料。优选实施例涉及包含彼此直接接触的第一和第二部分的部件,其中部件之一包含金属。例如,可将第一部分包覆模制在第二部分上。

[0002] 或者,聚合材料可用于将两个金属部分粘合在一起。

[0003] 制造出许多结构,其包含粘合于聚合材料的金属。例如在移动电话技术中,可由铝制得外壳,且可将由聚合材料制得的部分粘合于外壳。还存在许多期望将金属粘合于聚合材料的其他行业。

[0004] 用于包覆模制在金属上或用作用于连接金属部分的胶粘剂的优选热塑性塑料应为结晶状以使热塑性塑料具有高耐化学性,应具有极佳机械特性且应具有粘合于金属的高粘合强度。

[0005] 聚醚醚酮(PEEK)为公认的具有极佳化学和机械特性的高性能热塑性塑料。但是,尽管其可相当好地与金属粘合,还需要所述高性能热塑性塑料更结实地粘合于金属。本发明的一个目的为解决前述问题。

[0006] 根据本发明的第一方面,提供一种包含第一部分和第二部分的部件,其中所述第二部分与所述第一部分接触,其中:

[0007] (i) 所述第一部分包含聚合物,其具有下式重复单元:

[0008] $-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ I

[0009] 和下式重复单元:

[0010] $-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ II

[0011] 其中Ph表示亚苯基部分;和

[0012] (ii) 所述第二部分包含金属。

[0013] 所述第二部分可包含选自铝、钢和钛的金属。在所述部件中,所述聚合物可与所述铝、钢或钛接触。

[0014] 所述第二部分优选地包含(例如基本上由以下组成)选自铝和钢,例如不锈钢的金属。优选地,在所述部件中,所述聚合物与所述铝或钢接触。所述聚合物可与第二部分的总表面积的小于95%、例如小于85%接触。因此,所述第二部分的总表面积的至少5%或至少15%可不与所述第一部分或所述聚合物接触。可暴露所述第二部分的总表面积的至少5%或至少15%。

[0015] 所述第二部分可具有非圆形横截面。

[0016] 可如实例22中所述测量本文所述的结晶度%。

[0017] 优选地,所述重复单元I和II的相对摩尔比例I:II为65:35到95:5。

[0018] 优选地,在所述聚合物中,以下关系式适用:

[0019] $\log_{10}(X\%) > 1.50 - 0.26MV$;

[0020] 其中X%是指如实例22中所述测量的结晶度%,且MV是指使用毛细管流变仪,使用0.5mm(毛细直径) x 3.175mm(毛细长度)的圆形横截面碳化钨模,以 $1000s^{-1}$ 剪切率在 $340^{\circ}C$ 下操作所测量的熔融粘度。在聚合物已充分熔融后5分钟进行MV测量,其视为在聚合物装载到流变仪的机筒中后5分钟。

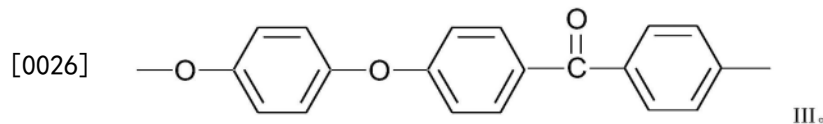
[0021] 每一重复单元I和II中的亚苯基部分 (Ph) 可独立地具有与其键结的原子的1,4-对位键,或1,3-间位键。当亚苯基部分包括1,3-键时,所述部分将在聚合物的非晶相中。结晶相将包括具有1,4-键的亚苯基部分。在许多应用中,优选地,聚合材料为高度结晶状,且因此聚合材料优选地包括高含量具有1,4-键的亚苯基部分。

[0022] 在一个优选实施例中,式I重复单元中的亚苯基部分 (Ph) 的数量的至少95%、优选地至少99%具有与其键结的部分的1,4-键。尤其优选地,式I重复单元中的每一亚苯基部分具有与其键结的部分的1,4-键。

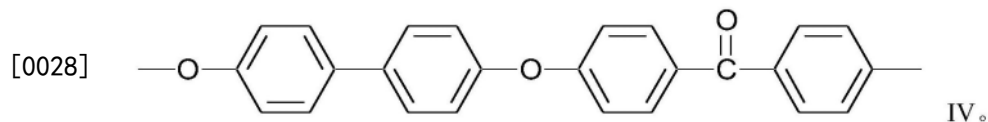
[0023] 在一个优选实施例中,式II重复单元中的亚苯基部分 (Ph) 的数量的至少95%、优选地至少99%具有与其键结的部分的1,4-键。尤其优选地,式II重复单元中的每一亚苯基部分具有与其键结的部分的1,4-键。

[0024] 优选地,式I重复单元中的亚苯基部分未经取代。优选地,式II重复单元中的亚苯基部分未经取代。

[0025] 所述式I重复单元适当地具有以下结构:



[0027] 所述式II重复单元适当地具有以下结构:



[0029] 所述聚合物可包括至少68摩尔%、优选地至少71摩尔%的式III重复单元。尤其有利的聚合物可包括至少72摩尔%、或尤其至少74摩尔%的式III重复单元。所述聚合物可包括少于90摩尔%、适当地为82摩尔%或更少的式III重复单元。所述聚合物可包括68到82摩尔%、优选地70到80摩尔%、更优选地72到77摩尔%的式III单元。

[0030] 所述聚合物可包括至少10摩尔%、优选地至少18摩尔%的式IV重复单元。所述聚合物可包括少于32摩尔%、优选地少于29摩尔%的式IV重复单元。特别有利的聚合物可包括28摩尔%或更少;或26摩尔%或更少的式IV重复单元。所述聚合物可包括18到32摩尔%、优选地20到30摩尔%、更优选地23到28摩尔%的式IV单元。

[0031] 所述聚合物中的式III与IV单元的摩尔%总和适当地为至少95摩尔%,优选地至少为98摩尔%,更优选地为至少99摩尔%,且尤其为约100摩尔%。

[0032] 定义为式III单元的摩尔%除以式IV单元的摩尔%的比率可在1.8到5.6范围内,适当地在2.3到4范围内,且优选地在2.6到3.3范围内。

[0033] 所述聚合物的 T_m 可低于 330°C ,适当地低于 320°C ,优选地低于 310°C 。在一些实施例中, T_m 可低于 306°C 。 T_m 可高于 280°C ,或高于 290°C 、 295°C 或 300°C 。 T_m 优选地在 300°C 到 310°C 范围内。

[0034] 在一个优选实施例中,所述聚合物 T_g 在 145°C 到 155°C 范围内, T_m 在 300°C 到 310°C 范围内,且 T_m 与 T_g 之间的差在 145°C 到 165°C 范围内。

[0035] 所述聚合物如实例22中所述所测量的结晶度为至少25%。

[0036] 所述聚合物的熔融粘度 (MV) 适当地为至少 0.10kNsm^{-2} ,优选地MV为至少 0.15kNsm^{-2}

⁻²,更优选地为至少 0.20kNsm^{-2} ,尤其为至少 0.25kNsm^{-2} 。

[0037] 所述聚合物可为可包括所述聚合物和填料的组合物的部分。在这种状况下,所述组合物适当地与所述金属接触。所述填料可包括纤维填料或非纤维填料。所述填料可包括纤维填料和非纤维填料两者。

[0038] 所述纤维填料可选自无机纤维材料、不熔融和高熔点有机纤维材料,如芳纶纤维和碳纤维。

[0039] 所述纤维填料可选自玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维、二氧化硅纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维、氮化硼纤维、氮化硅纤维、硼纤维、氟碳树脂纤维和钛酸钾纤维。优选纤维填料为玻璃纤维和碳纤维。

[0040] 纤维填料可包含纳米纤维。

[0041] 优选地,所述填料包含一或多种选自玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、碳黑和氟碳树脂的填料。更优选地,所述填料包含玻璃纤维或碳纤维。最优选填料为玻璃纤维。

[0042] 如所述的组合物可包括20到99.9重量%(例如20到70重量%)的所述聚合材料和0.1到80重量%(例如30到80重量%)的填料。优选实施例包括大于10重量%、更优选地大于20重量%的填料。

[0043] 所述部件适当地包含直接接触的所述第一和第二部分,且适当地,所述部分之间的粘合极其结实。尽管第一与第二部分之间可存在机械连接,但优选地,通过聚合物与金属之间的化学相互作用固定第一和第二部分。因此,将第一和第二部分分离所需的力适当地大于当第一与第二部分之间仅存在机械(且不存在化学)相互作用时分离相同的该第一和第二部分所需的力(例如至少大10%、25%或50%)。

[0044] 第一部分与第二部分接触的面积可为至少 1cm^2 、至少 10cm^2 或至少 25cm^2 。

[0045] 垂直于第一与第二部分之间的界面所测量的第一部分的厚度可为至少1mm或至少2mm。厚度可小于20mm、小于15mm或小于10mm。

[0046] 垂直于第一与第二部分之间的界面所测量的第二部分的厚度可为至少1mm或至少2mm。厚度可小于20mm、小于15mm或小于10mm。

[0047] 所述部件的体积可为至少 5cm^3 ,例如至少 25cm^3 或至少 100cm^3 。

[0048] 所述部件的最大尺寸可为至少5cm、至少10cm或至少25cm。

[0049] 在第一实施例中,所述第一部分覆在所述第二部分上面。所述第一部分可包含所述第二部分上的包覆模制区域。

[0050] 所述部件可为电子装置例如移动电子装置(如用于连接到万维网或用于通信的装置)的部分。所述部件可为移动电话。所述第一和第二部分可包含此类电子装置的框架罩套或壳体。或者,所述部件可用于航空或汽车应用。例如,其可为飞机或车辆的一部分。

[0051] 在一个实施例中,所述部件可包含仅一个与所述第一部分接触的部分,其包含选自铝和钢的金属(也就是仅一个第二部分)。在第二实施例中,所述部件可包含两个所述第二部分,其通过界定所述第一部分的所述聚合物固定在一起。也就是说,所述第一部分与两个第二部分接触,所述第二部分各包含适当地选自铝和钢的金属(且优选地所述两个第二部分包含相同金属)。

[0052] 根据本发明的第二方面,提供一种制造(例如如根据第一方面所述的)部件的方法,所述方法包含:

[0053] (a) 选择包含金属的第二部分；

[0054] (b) 选择包含所述第一方面的聚合物的第一部分或包含所述聚合物的所述第一部分的前体；

[0055] (c) 使所述第二部分与所述第一部分或所述前体接触。

[0056] 所述聚合物和所述金属可具有第一方面中所述的所述聚合物和所述金属的任何特征。

[0057] 当所述聚合物为组合物的部分时，步骤(c)可包含使所述组合物与所述第二部分接触。

[0058] 优选地在方法中，所述第一部分或所述第一部分的所述前体在步骤(c)中处于高于环境温度的温度下。其可处于至少50°C、至少150°C、至少250°C或至少300°C的温度下。在步骤(c)中，所述聚合物可处于高于其 T_m 的温度下。在这种状况下，方法可包含将所述第一部分的前体(例如熔融聚合物，任选地包括填料)模制在所述第二部分上和/或周围。在即将与步骤(c)中的所述第一部分或前体接触之前，所述第二部分可具有预成型(适当地固体)形状。此外优选地，形状在方法中大体上保持不变。方法优选地包括将所述第二部分导入到器械中，例如模具(如用于射出成形的模具)，且在所述器械中使所述第二部分与所述第一部分的前体(例如熔融聚合物，任选地包括填料)接触。因此，所述第一部分的形成可包含射出成形，例如使用所述第一部分的前体。在步骤(c)中优选地，将所述第一部分的前体包覆模制在所述第二部分上。

[0059] 在方法的步骤(c)之前，优选地处理所述第二部分以改变其与所述第一部分或前体接触的表面。例如，可处理所述表面来去除污染物和/或去除油脂和/或化学地改变表面和/或改变表面轮廓。所述表面的处理可选自火焰处理、机械研磨(例如喷丸处理)和化学处理(例如蚀刻)。

[0060] 优选处理包含蚀刻。处理可包含第一步骤，其包含用包括 Fe^{3+} 化合物的氧化制剂处理第二部分。

[0061] 所述 Fe^{3+} 化合物可参与其接触的金属表面的氧化反应，确切地说其中金属为铝。

[0062] 所述 Fe^{3+} 化合物适当地包括硫酸盐部分。所述 Fe^{3+} 化合物中仅有的阳离子优选地为 Fe^{3+} 。所述 Fe^{3+} 化合物中仅有的阴离子优选地为 SO_4^{2-} 。所述 Fe^{3+} 化合物优选地为硫酸铁。所述硫酸铁可为脱水硫酸铁或水合硫酸铁。

[0063] 按干物质计(也就是不包含任何可在掺混到氧化制剂中之前已包括于硫酸铁中的水合作用的水)，所述氧化制剂适当地包括至少6重量%、优选地至少10重量%、更优选地至少13重量%的 $Fe_2(SO_4)_3$ 。按相同计，所述氧化制剂可包括小于30重量%、小于25重量%或小于20重量%的 $Fe_2(SO_4)_3$ 。

[0064] 所述氧化制剂优选地包括强酸。所述制剂适当地具有小于1、优选地小于0.5、更优选地小于0.1的pH值。

[0065] 所述氧化制剂优选地包括硫酸，适当地具有至少95%、优选地至少96%的浓度。浓度可小于100%或小于99.5%。所述制剂适当地包括10到40重量%的硫酸，其具有95%到99.5%范围内的浓度。优选地，所述氧化制剂包括10到30重量%的硫酸，其浓度为96%到99%。

[0066] 所述氧化制剂可包括其他组分，其重量在0到5重量%、例如0到2重量%范围内。所

述制剂中的其余部分优选地为水。所述制剂可包括40到84重量%、优选地60到80重量%、例如70到80重量%的水。

[0067] 所述氧化制剂可包括6到30重量% (优选地6到15重量%) 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、10到40重量% (优选地10到20重量%) 的浓度在95%到100% (优选地96%到99.5%) 范围内的硫酸和30到84重量% (优选地65到84重量%) 的水。

[0068] 优选地在高于环境温度、例如在高于40°C或高于50°C的温度下处理所述第二部分;其可在50到70°C范围内的温度下进行。在第一步骤中,第二部分的至少一个表面(所述表面将与所述第一部分接触)(下文称为第二部分的“粘合表面”)与所述氧化制剂接触,适当地保持至少5分钟;且适当地保持小于60分钟或小于25分钟。可将第二部分浸没在所述氧化制剂中。

[0069] 第一步骤的结束(适当地在通过与大量的所述氧化制剂接触而去除第一组分后)之间的时间适当地小于3小时或小于2小时。在第一步骤后,可采用步骤来限制第一组分与环境中氧的接触。

[0070] 在方法的第一步骤后和步骤(c)之前,可适当地用包含水或基本上由水组成的溶剂洗涤所述第一部分(尤其是其粘合表面)。

[0071] 优选地,在所述第一步骤之前,所述方法包含步骤(a)*。步骤(a)*适当地包含处理所述第二部分(尤其是其粘合表面)来使其清洁、去除污染物或去除氧化物和/或氧化层。去除氧化层(例如氧化铝层)可为尤其重要的,其中所述金属包含铝。

[0072] 处理所述第二部分来使其清洁可包含使所述第二部分与包含酸的清洁制剂接触。所述清洁制剂优选地包括硫酸;其优选地还包括硝酸(例如具有10%到50%或20%到35%范围内的浓度)。所述硫酸可为浓缩的,其适当地具有95%到99.5%范围内的浓度。

[0073] 在步骤(a)*中,优选地在高于环境温度、例如在高于40°C或高于50°C的温度下进行所述处理;其可在50到70°C范围内的温度下进行。

[0074] 在步骤(a)*中,第二部分的至少一个表面(所述表面将与所述第一部分接触)与所述清洁制剂接触,适当地保持至少5分钟;且适当地保持小于60分钟或小于25分钟。可将第二部分浸没在所述清洁制剂中。

[0075] 在步骤(a)*之前,可用例如丙酮的有机溶剂清洁所述第二部分(尤其是第二部分的粘合表面)。

[0076] 在步骤(a)*之前,可用例如丙酮的有机溶剂清洁所述第二部分(尤其是第二部分的粘合表面)。

[0077] 可以评估用包括如所述 Fe^{3+} 的所述氧化制剂处理的部件。因此,第一方面的发明扩展到第一方面的部件,其中剩余含铁化合物与组件相关联,例如在第一与第二部分之间。铁化合物可包含已进行第二方面的过程后所剩余的残余物。铁化合物可包含 Fe^{2+} 。铁化合物可为 FeSO_4 。

[0078] 优选地,含硫化合物(例如含 SO_4^{2-} 化合物)与部件相关联,例如在第一与第二部分之间。

[0079] 当所述金属优选地包含铝时,所述铝适当地包括可抗腐蚀的连续氧化铝层。氧化层适当地起凹点,且所述第一方面的聚合物优选地存在于凹点中。因此,在第一方面的方法中,聚合物的熔融粘度(MV)优选地为在过程期间聚合物可流入到凹点中、适当地将聚合物

“楔”到铝中的MV。

[0080] 所述第一方面的部件优选地为电子装置的一部分，例如电子装置（例如移动通信装置）的外壳的部分。所述组件可为移动电话的外壳。或者，所述部件可用于航空或汽车应用。例如，其可为飞机或车辆的一部分。

[0081] 加以必要修正，根据第一方面所述的任何特征可与根据第二方面所述的任何特征组合。

[0082] 现将借助于实例描述本发明的具体实施例。

[0083] 在下文中提及以下材料：

[0084] 滑石-D50<10 μ m的Jetfine (商标) 3CA。

[0085] 聚合物组合物A-PEEK 90G-具有0.09KNsm⁻² (如本文所述测量) 熔融粘度(MV) 的聚醚醚酮(PEEK)，其获自Victrex制造有限公司。

[0086] 聚合物组合物B-PEEK-PEDEK-如实例1中所述制备的共聚物，其具有0.15KNsm⁻² (如本文所述测量) 的MV。

[0087] 聚合物组合物C-PEEK-PEDEK TL20-包含80重量%的实例1的共聚物和20重量%的滑石的组合物。

[0088] 聚合物组合物D-PEEK 90G TL20-包含80重量%的PEEK 90G和20重量%的滑石的组合物。

[0089] 聚合物组合物E-PEEK 90G TL20 GL15-包含65重量%的PEEK 90G、20重量%的滑石和15重量%的短切玻璃纤维(3到6 μ m束长和10 μ m纤维直径)的组合物。

[0090] 聚合物组合物F-PEEK-PEDEK TL20GL15-包含65重量%的聚合物组合物B、20重量%的滑石和15重量%的短切玻璃纤维(3到6 μ m束长和10 μ m纤维直径)的组合物。

[0091] 聚合物组合物G-PEEK-PEDEK TL20GL30-包含50重量%的聚合物组合物B、20%的滑石和30重量%短切玻璃纤维的组合物。

[0092] 用于聚合物组合物B、C、F和G中的共聚物制备如下：

[0093] 实例1-制备聚醚醚酮(PEEK)-聚醚二苯基醚酮(PEDEK) 共聚物

[0094] 向装配有盖子、搅拌器/搅拌器引导件、氮气入口和出口的300升容器中装入二苯砜(125.52kg)且加热到150 $^{\circ}$ C。在充分熔融后，将4,4'-二氟二苯甲酮(44.82kg, 205.4mol)、1,4-二羟基苯(16.518kg, 150mol)和4,4'-二羟基二苯(9.311kg, 50mol)装入容器中。随后加热内含物到160 $^{\circ}$ C。在维持氮气层的同时，添加均经由具有500微米筛孔的筛网来筛分的干燥碳酸钠(21.368kg, 201.6mol)和碳酸钾(1.106kg, 8mol)。碳酸钠的D₅₀是98.7 μ m。温度以1 $^{\circ}$ C/min升高到180 $^{\circ}$ C且保持100分钟。温度以1 $^{\circ}$ C/min升高到200 $^{\circ}$ C且保持20分钟。温度以1 $^{\circ}$ C/min升高到305 $^{\circ}$ C且保持直到达到所要熔融粘度，如通过搅拌器的扭矩升高来确定。从扭矩升高对MV的校准图来确定所需扭矩升高。经由带式浇注机将反应混合物倾入水浴中，使其冷却，研磨且用丙酮和水洗涤。在转筒式干燥器中干燥所得聚合物粉末直到内含物温度测量为112 $^{\circ}$ C。

[0095] 在下文中提及以下处理。

[0096] 通过用丙酮拭涂来去除金属样品的油污。

[0097] 处理1-火焰处理

[0098] 此涉及用明火在金属样品的表面上轻轻掠过。

[0099] 处理2-喷丸处理

[0100] 用原始白氧化铝对金属样品进行喷砂处理保持若干分钟来确保表面均匀地粗糙化。

[0101] 处理3-蚀刻方法1

[0102] 用丙酮拭涂规格为 $0.125\mu\text{m}$ 的金属箔带(75mm x 200mm)。在搅拌下将浓硫酸(270ml)和30%硝酸(85ml)缓慢添加到1.5L去离子水中。将溶液维持在60到65°C的温度下,将金属箔带浸没在其中保持30分钟,随后用去离子水洗涤且在热气流中干燥。随后在两小时内进行测试样品的制备。

[0103] 处理4-蚀刻方法2

[0104] 用丙酮拭涂规格为 $0.125\mu\text{m}$ 的金属箔带(75mm x 200mm)。在搅拌下将98.5%浓硫酸(270ml)和30%硝酸(85ml)缓慢添加到1.5L去离子水中,且将溶液维持在60到65°C的温度下。将硫酸铁(122.5g,0.3mol)溶解在185ml 98.5%浓硫酸中,且在搅拌下缓慢添加到1L去离子水中;且将溶液维持在60到65°C的温度下。将金属箔带浸没在硫酸/硝酸溶液中保持30分钟,随后用去离子水洗涤且在热气流中干燥。再次用丙酮拭涂且随后浸没在硫酸铁溶液中保持8分钟,随后用去离子水洗涤且在110°C下在空气循环烘炉中干燥。将箔带存储在干燥器中直到粘合。随后在两小时内进行测试样品的制备。

[0105] 使用以下测试程序。

[0106] 实例2-制备测试样品

[0107] 熔融干燥聚合物(7g)且在400°C和5吨下进行压缩模制保持2分钟,随后在冷水中淬灭,制造厚度为0.2到0.3mm的非晶形膜。将膜切割成75mm x 150mm带。将一条聚合物膜夹在两个通过处理1到5之一处理的金属箔带(75mm x 200mm)之间来制造层合物。随后在压机中加热层合物到400°C使聚合物熔融,随后在冷水中淬灭,制造包含通过聚合物粘合在一起的两条箔带的测试样品;将此样品切割成3条均等带(25mm x 200mm)以用于如实例3中所述的T-剥离测试的测试。

[0108] 实例3-T-剥离测试

[0109] 根据ISO 113399在Instron 2736-015拉伸测试机上用30KN测力计操作,以50mm/min的剥离速率和200mm的剥离延伸使用T-剥离测试来测试如先前描述所制备的样品的胶粘剂粘合强度。

[0110] 结果

[0111] 使从一式三份样品的T-剥离测试产生的数据平均化,且结果描述于表1中。

[0112] 附注:在表中,“C”表示比较实例。

实例编号	金属	聚合物组合物	处理方法处理编号	力 (N)
4	铝	B	1	3.113
5	铝	B	2	15.948
6	铝	B	3	10.759
7	铝	B	4	45.785
8	铝	C	1	47.705
9	铝	C	2	49.927
10	铝	C	3	49.569
11	铝	C	4	54.364
12	铝	F	1	12.731
13	铝	F	2	39.373
14	铝	F	3	20.524
15	铝	F	4	35.451
C4	铝	A	1	2.099
C5	铝	A	2	5.409
C6	铝	A	3	2.936
C7	铝	A	4	21.183
C8	铝	D	1	13.632
C9	铝	D	2	41.805
C10	铝	D	3	26.558
C11	铝	D	4	37.655
C12	铝	E	1	5.632
C13	铝	E	2	35.597
C14	铝	E	3	8.921
C15	铝	E	4	13.535
16	不锈钢	F	1	28.664
17	不锈钢	F	3	46.757
C16	不锈钢	E	1	20.841
C17	不锈钢	E	3	35.382

[0115] 表1

[0116] 结果显示,当已对金属施用相同预处理时,聚合物组合物B(PEEK-PEDEK)共聚物与金属之间的粘合强度更佳,如通过以下所说明:

[0117] -比较实例4与实例C4;

[0118] -比较实例5与实例C5;

[0119] -比较实例6与实例C6;

[0120] -比较实例7与实例C7

[0121] -比较实例8与实例C8;

[0122] -比较实例9与实例C9

[0123] -比较实例10与实例C10;

[0124] -比较实例11与实例C11;

[0125] -比较实例12与实例C12;

[0126] -比较实例13与实例C13;

[0127] -比较实例14与实例C14;

[0128] -比较实例15与实例C15;

[0129] 如通过以下例子所说明,使用包含PEEK-PEDEK共聚物的组合物可有利地包覆模制金属。

[0130] 实例18到21和C18到C21-包覆模制铝

[0131] 使用上文处理4(且在蚀刻的4小时内进行包覆模制)或通过使用硅砂进行喷砂处理以产生5表面Ra来预处理铝锭(50mm x 25mm x 4mm)。

[0132] 使用如聚合物组合物D的制造商的数据表中所述的模制条件,在具有180°C器械温度的BOY12A射出成形机器上模制样品。以下条件用于聚合物组成物C和G:325°C到335°C机筒温度、340°C喷嘴温度、30bar保压压力、140bar射出压力和45rpm螺杆转速。对于每一样品,将表面经处理的铝锭置于器械中且使其达到器械温度,且随后将聚合物层(4mm厚)模制到铝的表面上。

[0133] 以2mm/min的速度在64mm跨距的3点弯曲测试中对包覆模制样品进行搭接剪切测试,且测定断裂前的最大负载。结果提供在表2中。

实例编号	聚合物组合物	预处理	最大负载 (N)
18	C	喷砂处理	357
19	C	处理 4	782
20	G	喷砂处理	327
21	G	处理 4	736
C18	D	喷砂处理	186
C19	D	处理 4	169

[0134] 表2

[0135] 最大负载强度表明相较于铝与PEEK的粘合强度,铝与PEEK-PEDEK的粘合强度显著改善。

[0136] 因此,现应了解相较于PEEK,PEEK-PEDEK共聚物意外地和/或不可预料地与金属更好地粘合。

[0137] 可如以下实例中所述评估本文提及的结晶度。

[0138] 实例22-实例1的聚芳基醚酮的差示扫描热量测定

[0139] 可通过若干方法,例如通过密度、通过IR光谱测定、通过x射线绕射或通过差示扫描热量测定(DSC)来评估结晶度。DSC方法已用于使用具有FRS5传感器的梅特勒托利多(Mettler Toledo)DSC1星形系统来评估实例1的聚合物中所产生的结晶度。

[0140] 使用以下DSC方法测定实例1的聚合物的玻璃转化温度(T_g)、熔融温度(T_m)和熔融的融化热(ΔH_m)。

[0141] 通过以下将聚合物的干燥样品压缩模制成非晶形膜:在50bar压力下在400°C下,在模具中加热7g聚合物保持2分钟,随后在冷水中淬灭,制造尺寸为120x120mm、厚度在0.20mm区域中的膜。如下通过DSC扫描每一膜的8mg加或减3mg样品:

[0142] 步骤1通过以20°C/min将样品从30°C加热到400°C来进行和记录初步热循环。

[0143] 步骤2保持5分钟。

[0144] 步骤3以20°C/min冷却到30°C且保持5分钟。

[0145] 步骤4以20°C/min从30°C再加热到400°C,录音T_g、T_n、T_m、ΔH_n和ΔH_m。

[0146] 从产生于步骤4中扫描的DSC轨迹来看,当沿预转化基线所绘制的线相交时获得T_g

的起始,且在转化期间获得沿最大斜度所绘制的线。 T_n 为冷结晶放热曲线的主峰达到最大值时的温度。 T_m 为熔融吸热曲线的主峰达到最大值时的温度。

[0148] 通过连接熔融吸热曲线自相对直基线偏离的两点来获得熔融的熔化热(ΔH_m)。吸热曲线下随时间而变的积分区域产生熔融转化的焓(mJ):通过焓除以样本质量来计算质量标准化的熔化热(J/g)。通过样本的熔化热除以完全结晶聚合物的熔化热(对于聚合物来说为130J/g)来确定结晶水平(%)。

[0149] 本发明不限于前述实施例的细节。本发明扩展至本说明书(包括任何所附权利要求书、摘要和图式)中所公开的特征的任何新颖特征或任何新颖组合,或至如此公开的任何方法或过程的步骤的任何新颖步骤或任何新颖组合。