



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I617540 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：102138046

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 22 日

(51)Int. Cl. : *C07C35/38 (2006.01)* *C07C43/275 (2006.01)*
C08L71/00 (2006.01) *C08G65/00 (2006.01)*
C08F2/38 (2006.01) *C08J3/24 (2006.01)*

(30)優先權：2012/10/22 美國 61/716,800
 2013/06/10 美國 61/833,351

(71)申請人：德斯柏公司(美國) DELSPER LP (US)
 美國

(72)發明人：德雷克 凱莉 A DRAKE, KERRY A. (US)；挪基斯特 安德魯 F NORDQUIST, ANDREW F. (US)；達斯 蘇第普多 DAS, SUDIPTO (IN)；柏耕營 二世 威廉 F BURGOYNE, JR., WILLIAM F. (US)；宋樂 SONG, LE (CN)；威廉斯 蕭恩 P WILLIAMS, SHAWN P. (US)；波隆 羅傑 K BOLAND, RODGER K. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

EP 0755957A1 US 20120252218A1
 Poriel et al, Organic Letters, 2008, 10(3), p373-376
 Kowada et al, Journal of Organic chemistry, 2010, 75, p906-913

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：63 項 圖式數：6 共 81 頁

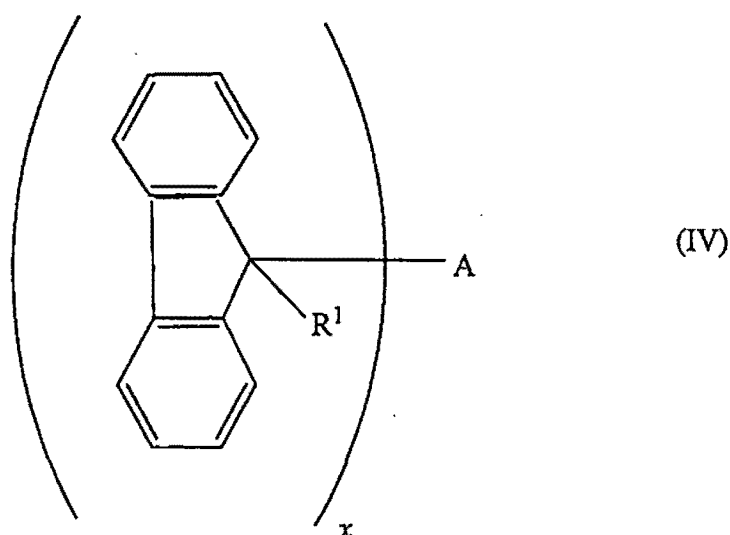
(54)名稱

交聯有機聚合物組成物及用於控制與改良交聯反應速率以增進加工性的方法

CROSS-LINKED ORGANIC POLYMER COMPOSITIONS AND METHODS FOR CONTROLLING
 CROSS-LINKING REACTION RATE AND OF MODIFYING SAME TO ENHANCE
 PROCESSABILITY

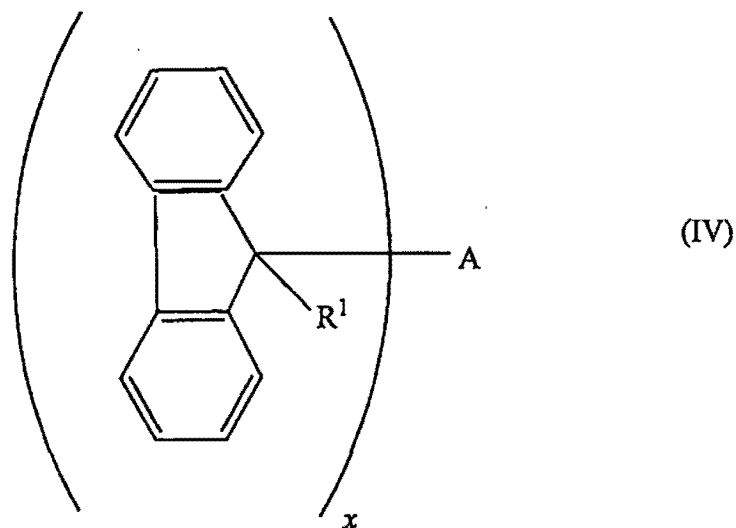
(57)摘要

本發明提供一種交聯組成物，其包含交聯化合物及選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑，其中該交聯化合物具有根據式(IV)之結構：



其中該交聯反應添加劑能夠與該交聯化合物反應以形成反應性寡聚物中間物，其能夠交聯有機聚合物。亦包括一種適用於形成交聯有機聚合物之有機聚合物組成物，其包含式(IV)交聯化合物、交聯反應添加劑及至少一種有機聚合物。在一個具體實例中，該至少一種有機聚合物具有至少一個含鹵素之反應性基團且藉由與鹼金屬化合物反應而脫鹵素。亦包括用於製造該等組成物之方法以及由該等方法及有機聚合物組成物形成之製品，其中該等組成物及方法控制適用於交聯有機聚合物之交聯化合物之交聯反應速率。

The invention includes a cross-linking composition comprising a cross-linking compound and a cross-linking reaction additive selected from an organic acid and/or an acetate compound, wherein the cross-linking compound has the structure according to formula (IV):



wherein the cross-linking reaction additive is capable of reacting with the cross-linking compound to form a reactive oligomer intermediate, which is capable of cross-linking an organic polymer. Also included is an organic polymer composition for use in forming a crosslinked organic polymer, comprising a cross-linking compound of Formula (IV), a cross-linking reaction additive and at least one organic polymer. In one embodiment, the at least one organic polymer has at least one halogen-containing reactive group and is dehalogenated by reacting with an alkali metal compound. Methods for making such compositions as well as articles of manufacture formed from such methods and organic polymer compositions, wherein the compositions and methods control the cross-linking reaction rate of a crosslinking compound for use in cross-linking an organic polymer are also included.

指定代表圖：

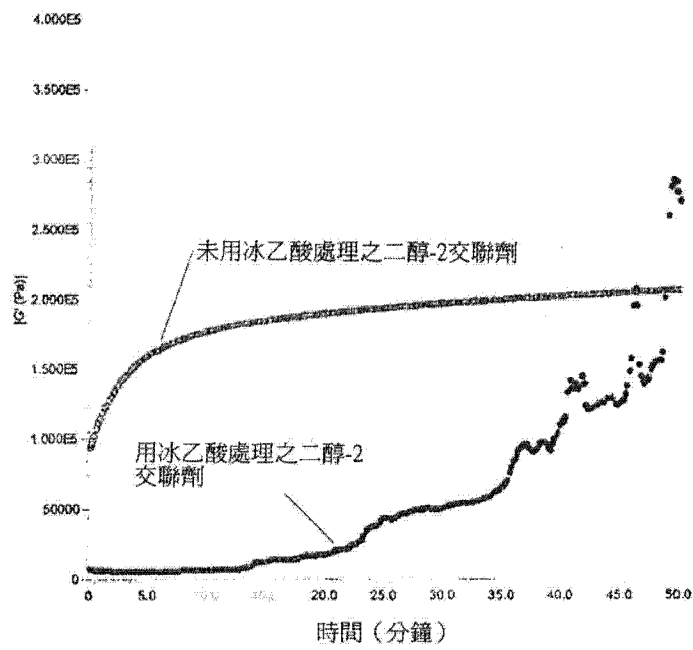


圖1

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

交聯有機聚合物組成物及用於控制與改良交聯反應速率以增進加工性的方法

CROSS-LINKED ORGANIC POLYMER COMPOSITIONS AND METHODS FOR CONTROLLING CROSS-LINKING REACTION RATE AND OF MODIFYING SAME TO ENHANCE PROCESSABILITY

【相關申請案之相互參考部分】

【0001】 本申請案根據 35 U.S.C. § 119(e)主張 2013 年 6 月 10 日所申請之名為「Cross-Linked Organic Polymer Compositions and Methods of Modifying Same to Enhance Processability」之美國臨時專利申請案第 61/833,351 號及 2013 年 10 月 22 日所申請之名為「Cross-Linked Organic Polymer Compositions and Methods for Controlling Cross-Linking Reaction Rate for Forming the Same」之美國臨時專利申請案第 61/716,800 號之權益。

【技術領域】

【0002】 本發明係關於交聯有機聚合物，包括在聚合物鏈內具有芳族基團之彼等物；及用於製造該等聚合物之交聯組成物及方法。更特定言之，其係關於用於控制該等組成物中之交聯化合物之交聯反應速率以形成高玻璃轉移溫度有機聚合物之方法，及用於增進該等交聯有機聚合物之加工性之方法及形成可用於例如井下工具應用中之成型部件之聚合物組成物。

【先前技術】

【0003】 高玻璃轉移溫度聚合物適用於多種高溫應用。相比於未改良之有機聚合物，改良該等高玻璃轉化有機聚合物總體上改善高溫效能、強度及耐化學性以用作極端溫度環境中所需之部件及製品。

【0004】 交聯已被廣泛認作改良高溫聚合材料之一種方法。多項發明旨在藉由使用聚合物內之交聯、藉由自身交聯、將交聯化合物接枝至聚合物或將交聯化合物併入聚合物中（諸如摻合）來改善有機聚合物（諸如主鏈中具有芳族基團之有機聚合物）之高溫效能。

【0005】 讓與給本申請案之申請人且以引用方式併入本文相關部分中之美國專利第 5,874,516 號顯示熱穩定之聚(伸芳基醚)聚合物具有低介電常數、低吸濕性及低除濕性。聚合物另外具有可自身交聯或可使用交聯劑交聯之結構。

【0006】 亦讓與給本申請案之申請人且以引用方式併入本文相關部分中之美國專利第 6,060,170 號描述芳族基團接枝於聚合物主鏈上之聚(伸芳基醚)聚合物組成物之用途，其中接枝允許聚合物在約 200°C 至約 450°C 之溫度範圍內交聯。此專利揭示將聚合物溶解於適當溶劑中以便交聯基團接枝。在某些類型之聚合物中或在某些聚合結構（包括例如聚醚醚酮(PEEK)）中，該等所需製程步驟有時使得接枝困難或不可行。

【0007】 亦讓與給本申請案之申請人且以引用方式併入本文相關部分中之國際專利申請公開案第 WO 2010/019488 A1 號顯示聚(苯基乙炔基)芳烴聚合物接枝至第二聚合物以提供交聯聚合網。

【0008】 先前亦嘗試控制在沿著高玻璃轉化聚合物主鏈何處形成交聯以獲得所需機械性質及高溫效能。本申請人之以引用方式併入本文相

關部分中之美國專利第 5,658,994 號表明聚(伸芳基醚)在低介電夾層中之用途，其可例如藉由聚合物自身交聯、經由暴露於大於約 350°C 之溫度或者藉由使用交聯劑而發生交聯。在此專利中且如美國專利第 5,874,516 號中所提及，交聯係使用諸如苯基乙炔基、苯并環丁烯、乙炔基及腈之已知封端劑發生在聚合物主鏈之末端。交聯程度可受較低玻璃轉移溫度、降低之耐化學性及較小抗張強度之結果限制。

【0009】 本申請案申請人之國際專利申請公開案第 2013/074120 A1 號亦以引用方式併入本文相關部分中，揭示本文所述用於本發明之交聯化合物，其與未交聯聚合物摻合以獲得具有適用於諸如井下工具應用之極端條件之較高玻璃轉移溫度的交聯有機聚合物。

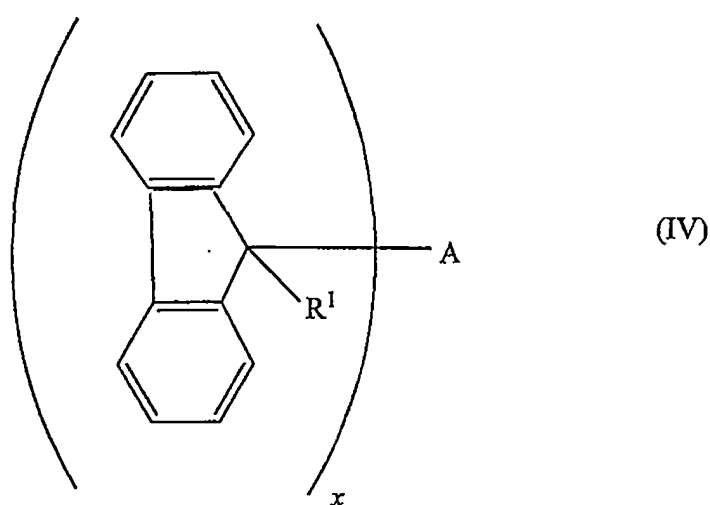
【0010】 雖然交聯劑可為有效的，但在控制交聯速率及程度方面可存在困難。在主鏈中具有芳族基團之交聯有機聚合物（諸如交聯聚伸芳基醚聚合物，包括交聯聚醚醚酮（PEEK））甚至在使用如本文所述控制交聯之試劑製造時，仍為在高溫（具有高於約 270°C 之 T_g ）下起良好作用之非晶聚合物。交聯提供增進之耐化學性，以增強基質聚合物之高溫性質。交聯可使用如以上所鑑別之專利及專利申請公開案所指出及如本文所述之技術使用本申請人之技術完成。在成型時，交聯聚合物在約 250°C（或稍微低於材料之 T_g ）下受到良好控制。然而，隨著成型溫度上升，可加速反應以便可在一分鐘內達成完全固化。然而，諸如管、棒或電連接器之射出成型物品之循環時間一般為三至五分鐘或五分鐘以上。在一分鐘內完全固化可妨礙諸如射出成型或擠出之習知成型技術在形成成型部件中之實用性。

【0011】 先前技術嘗試使用化合物延遲或抑制且緩和交聯反應且

其反應為已知的。參見 Vanderbilt Rubber Handbook, 第 13 版, 1990, 第 281 頁。然而, 在此項技術中仍需要控制且抑制該等反應, 且改良較容易使用傳統成型技術加工該等聚合物之能力。

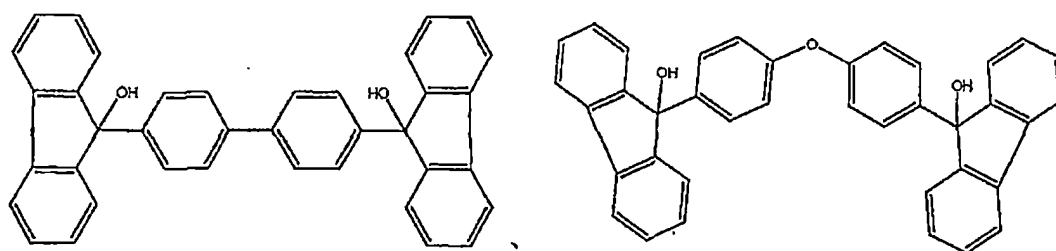
【發明內容】

【0012】 本發明包括一種交聯組成物, 其包含交聯化合物及選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑, 其中該交聯化合物具有根據式 (IV) 之結構:



其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分, R^1 係選自由氫氧化物 (-OH)、胺 (-NH₂)、鹵化物、醚、酯或醯胺組成之群, 且 $x = 2.0$ 至 6.0, 其中交聯反應添加劑能夠與交聯化合物反應以形成呈寡聚物形式之反應性中間物, 該反應性中間物寡聚物能夠交聯有機聚合物。

【0013】 如上所指出之組成物中之交聯化合物可具有根據以下之結構:





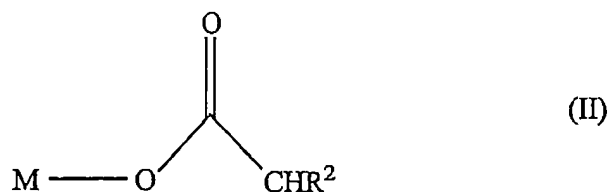
【0015】 在有機聚合物（尤其在主鏈中具有芳族基團之彼等物）交聯中起良好作用且使用交聯化合物（諸如以下在式（I）中顯示之 9,9'-(聯苯-4,4'-二基)雙(9H-芴-9-醇)）之一種抑制劑在本文中之一個具體實例中可為例如有機酸，諸如冰乙酸、甲酸及/或苯甲酸。



【0016】 因此，在一個具體實例中，交聯反應添加劑為有機酸，其

可為冰乙酸、甲酸及/或苯甲酸。

【0017】 在另一具體實例中，交聯反應添加劑可為具有根據式 (II) 之結構之乙酸鹽化合物：



其中 M 為第 I 族或第 II 族金屬；且 R² 為烷基、芳基或芳烷基，其中該烷基為具有 1 至約 30 個碳原子，較佳約 1 至約 15 個碳原子之烴基，沿著該烴基之鏈或在其中具有 0 至約 10 個酯基或醚基，較佳約 0 至約 5 個酯基或醚基，其中 R² 可具有 0 至約 10 個，較佳約 0 至約 5 個官能基，其可為硫酸酯、磷酸酯、羥基、羰基、酯、鹵化物、巰基或鉀中之一或多者。更佳地，乙酸鹽化合物可為水合乙酸鋰、乙酸鈉及/或乙酸鉀及其鹽及衍生物。

【0018】 交聯化合物與交聯反應添加劑之重量百分比比率可為約 10:1 至約 10,000:1，且更佳約 20:1 至約 1000:1。

【0019】 在另一具體實例中，本發明包括一種適用於形成交聯有機聚合物之有機聚合物組成物，其包含具有如上所述如在式 (IV) 中之結構之交聯化合物；選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑；及至少一種有機聚合物，其中交聯反應添加劑能夠與交聯化合物反應以形成呈寡聚物形式之反應性中間物，該反應性中間物寡聚物能夠交聯有機聚合物。

【0020】 在另一具體實例中，本發明包括一種適用於形成交聯有機聚合物之有機聚合物組成物，其包含有機聚合物及反應性交聯寡聚物，該反應性交聯寡聚物為具有如上述式 (IV) 中之結構之交聯化合物與選自有

合物具有如上所指出之根據式(IV)之結構，其中該交聯反應添加劑能夠與交聯化合物反應以形成呈寡聚物形式之反應性中間物用於交聯有機聚合物；及加熱該交聯組成物以便該交聯化合物發生寡聚。

【0029】 在一個具體實例中，該方法進一步包含在熱成型之前加熱該交聯組成物。在替代性具體實例中，該方法進一步包含在熱成型期間加熱該交聯組成物。

【0030】 該方法中所用交聯化合物可具有如上所指出之各種結構中之任一者。在一個具體實例中，交聯反應添加劑為如上所述之有機酸及/或乙酸鹽。

【0031】 在一個具體實例中，該方法進一步包含在溶劑中合併該交聯化合物及該交聯反應添加劑及使該交聯化合物及該交聯反應添加劑反應以形成反應性寡聚交聯化合物。在替代性具體實例中，該方法進一步包含以固體形式合併該交聯化合物及該交聯反應添加劑。

【0032】 形成有機聚合物組成物之方法亦可包括以下步驟：添加反應性寡聚交聯化合物至有機聚合物中以形成可交聯組成物，對該有機聚合物組成物進行交聯以形成交聯有機聚合物。該方法之有機聚合物可為以上所指出之各種聚合物之一，包括較佳之聚伸芳基聚合物，其具有如在式(V)中之重複單元。

【0033】 本發明亦包括適用於井下及其他極端條件最終應用之熱成型物品，其係由如上所述之有機聚合物組成物及方法形成。該等物品可藉由各種方法或技術所形成，包括擠出、射出成型、吹氣成型、吹製膜成型、壓縮成型及/或射出/壓縮成型。較佳地，該等物品包括例如（但不限於）

耐酸性塗層、化學澆鑄膜、擠製膜、溶劑澆鑄膜、吹製膜、囊封產品、絕緣體、封裝、複合單元、連接器及呈 O 形環、V 形環、U 形杯、墊圈形狀之密封總成、軸承、閥座、配接器、刮垢環、人字形支撐環及管形材料。

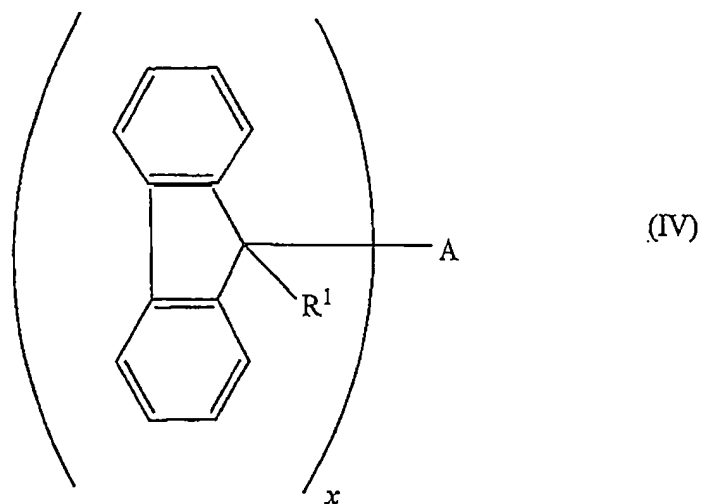
【0034】 除使用以上所指出之化合物之外，本文之申請人已觀察到由於該等含芳族基團之有機聚合物之黏度增加，故可藉由使用供速率控制用之該等交聯反應添加劑達成之抑制程度可能並非總是足夠的，因此在本文中之一些具體實例中，需要額外改良來改善降低及/或控制固化及交聯速率之最終作用。

【0035】 因此，本申請人亦已針對此項技術中之需要開發出一種使利用本文所述之技術形成或使用先前技術形成之交聯有機聚合物更易平穩加工且熱成型的解決方案，允許使用需要固化窗可長於使用如以上所指出之先前技術中之直接交聯製程可達成之固化窗的傳統成型技術，及/或甚至優於使用如上文及本文其他地方所述之本申請人之增進交聯反應添加劑達成之抑制作用。

【0036】 因此，本發明進一步提供用於交聯，尤其適用於在主鏈中具有芳族基團及/或屬於高玻璃轉移溫度聚合物之類別的彼等有機聚合物之脫溴有機聚合物，以及包括該等脫鹵素有機聚合物之組成物及其製備及交聯方法。所得物品係使用受控制之交聯反應速率形成，由於脫鹵素有機聚合物之增進之加工性，故該等速率使得能夠在該等聚合物之交聯期間使用傳統成型技術。本發明為產生各種獨特且易可成型之交聯有機聚合物製品，提供該等材料之有利性質（包括用於各種最終應用之耐化學性、高溫及高壓效能及強度）開闢道路。

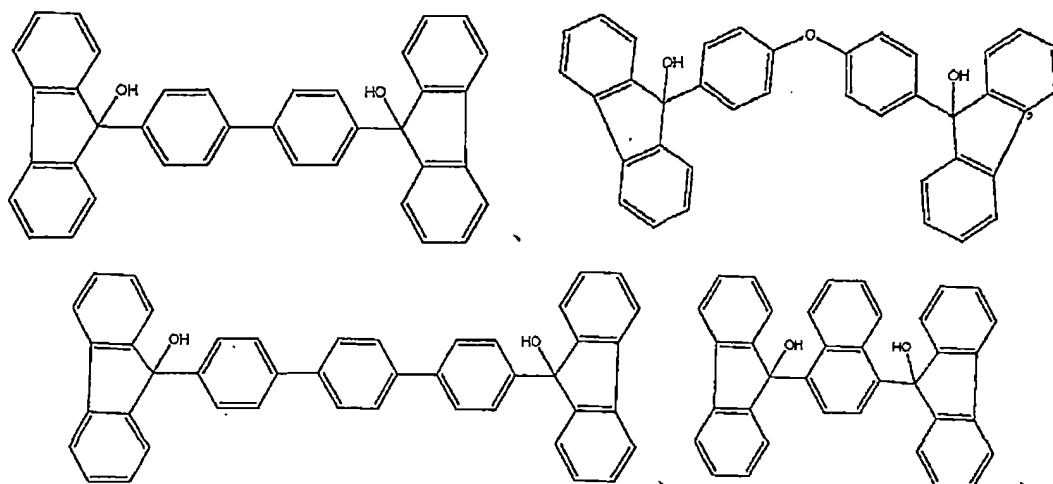
【0037】 本文中包括一種適用於形成交聯芳族聚合物之有機聚合物組成物，其包含脫鹵素有機聚合物及至少一種交聯化合物。在一個具體實例中，脫鹵素有機聚合物為脫溴有機聚合物。

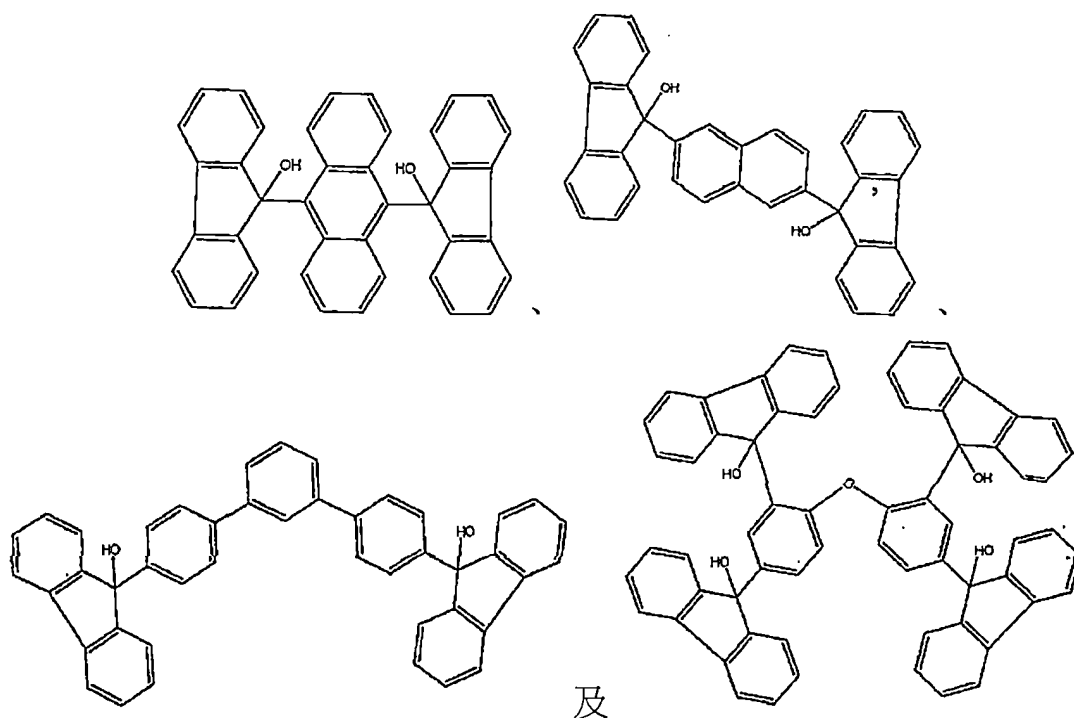
【0038】 在一個具體實例中，交聯化合物具有根據式(IV)之結構：



其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分， R^1 係選自由氫氧化物 (-OH)、胺 (-NH₂)、鹵化物、醚、酯或醯胺組成之群，且 x 為約 2.0 至約 6.0。

【0039】 在其他具體實例中，交聯化合物具有選自由以下組成之群之結構：



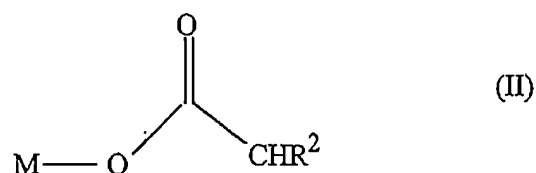


及

【0040】 芳烴部分所具有之分子量可為約 1,000 g/mol 至約 9,000 g/mol，或更佳約 2,000 g/mol 至約 7,000 g/mol。

【0041】 組成物亦可進一步包含選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑，其中該交聯反應添加劑能夠與該交聯化合物反應以形成呈寡聚物形式之反應性中間物，該反應性中間物寡聚物能夠交聯脫鹵素有機聚合物。

【0042】 此類交聯反應添加劑可為選自冰乙酸、甲酸及/或苯甲酸之有機酸。交聯反應添加劑在另一具體實例中為具有根據式 (II) 之結構之乙酸鹽化合物：



其中 M 為第 I 族或第 II 族金屬；且 R^2 為烷基、芳基或芳烷基，其中該烷基包含具有 1 至約 30 個碳原子之烴基，其沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至約 10 個酯基或醚基，較佳 0 至約 5 個該等基團，且其中 R^2 包含

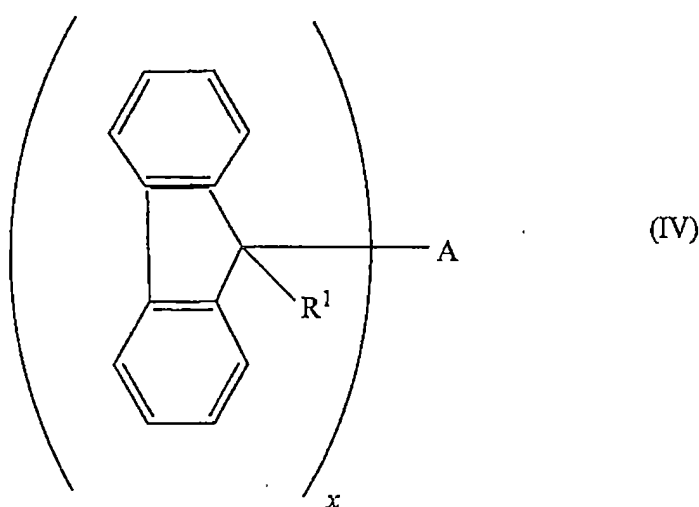
組成之群，其中 M' 為鹼金屬且 R^3 為 H 或分支鏈或直鏈有機基團，其選自 1 至約 30 個碳原子之烷基、烯基、芳基及芳烷基，沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至約 10 個酯基或醚基，較佳 0 至約 5 個該等基團，且其中 R^3 可經取代或未經取代，且可為第三丁基鋰。

【0060】 根據本文中所述方法之具體實例，具有至少一個含鹵素端基之有機聚合物較佳與鹼金屬化合物在溶劑中反應。溶劑較佳為能夠溶解具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物且不含在以上所指出之步驟 (a) 中之反應條件下與含鹵素反應基團中之鹵素反應之官能基的溶劑。適合溶劑包括庚烷、己烷、四氫呋喃及二苯醚。

【0061】 亦較佳在與鹼金屬化合物在溶劑中反應之前乾燥具有至少一個含鹵素端基之有機聚合物。

【0062】 脫鹵素處理之第一反應步驟較佳在小於約 -20°C ，且更佳約 -70°C 之溫度下發生持續約 2 小時之時間段。

【0063】 以上所指出之方法之步驟 (c) 可進一步包含：使脫鹵素有機聚合物與交聯化合物反應。此類交聯化合物具有根據式 (IV) 之結構：

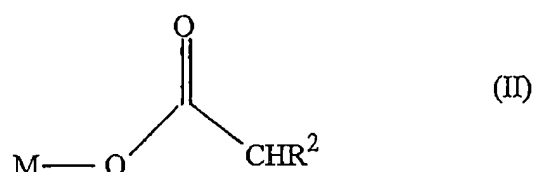


其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分， R^1 係選自由氫氧化物

(-OH)、胺(-NH₂)、鹵化物、醚、酯或醯胺組成之群，且 x 為約 2.0 至約 6.0。

【0064】 步驟(c)亦可進一步包含提供選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑，其中該交聯反應添加劑能夠與交聯化合物反應以形成呈寡聚物形式之反應性中間物，該反應性中間物寡聚物能夠交聯脫鹵素有機聚合物。

【0065】 交聯反應添加劑可為選自冰乙酸、甲酸及/或苯甲酸之有機酸。交聯反應添加劑亦可為具有根據式(II)之結構之乙酸鹽化合物：



其中 M 為第 I 族或第 II 族金屬；且 R² 為烷基、芳基或芳烷基，其中該烷基包含具有 1 至約 30 個碳原子之烴基，其沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至約 10 個酯基或醚基，較佳 0 至約 5 個該等基團，且其中 R² 包含 0 至約 10 個官能基，其選自硫酸酯、磷酸酯、羥基、羰基、酯、鹵化物、巰基或鉀。

【0066】 乙酸鹽化合物較佳選自水合乙酸鋰、乙酸鈉及/或乙酸鉀及其鹽及衍生物。

【0067】 以上所指出之步驟(c)亦可包括加熱呈單獨組成物形式之交聯化合物及交聯反應添加劑以便該交聯化合物發生寡聚，從而形成反應性中間物寡聚物。該方法亦可包含將反應性中間物寡聚物添加至脫鹵素有機聚合物中以形成可交聯組成物，且隨後對可交聯組成物進行交聯以形成交聯有機聚合物。

【0068】 該方法亦可進一步包含對交聯有機聚合物進行熱成型以形成熱成型之製品。該製品可藉由使用諸如以下之技術進行熱成型所形成：擠出、射出成型、吹氣成型、吹製膜成型、壓縮成型或射出/壓縮成型。

【0069】 本文中所製造之製品可為耐酸性塗層；化學澆鑄膜；擠製膜；溶劑澆鑄膜；吹製膜；囊封產品；絕緣體；封裝；複合單元；連接器；密封總成，包括 O 形環、V 形環、U 形杯、墊圈；軸承；閥座；配接器；刮垢環；人字形支撐環；及管形材料。

【圖式簡單說明】

【0070】 當結合附圖閱讀時，將更佳地理解前文發明內容以及下文較佳具體實例之實施方式。出於說明本發明之目的，在圖式中示出目前較佳之具體實例。然而，應瞭解，本發明不限於所示精確配置及工具。在圖式中：

圖 1 為有機聚合物組成物在與包含交聯化合物及有機酸之交聯組成物之產物合併後之熱固化速率之圖形圖示；

圖 2 為有機聚合物組成物在與交聯化合物及有機酸合併後之熱固化速率之圖形圖示；

圖 2A 為 5000FP 有機聚合物組成物摻合物中固化時間相對於寡聚反應時間之圖形圖示；

圖 3 為有機聚合物組成物在與交聯化合物及乙酸鹽化合物合併後之熱固化速率之圖形圖示；

圖 3A 為與已添加至有機聚合物組成物中之寡聚交聯化合物之百分比相關之受控制之熱固化速率之圖形圖示；

圖 4A 為含非寡聚交聯化合物之成型有機聚合物組成物之射出成型製品的照相圖示；

圖 4B 為含寡聚交聯化合物之成型有機聚合物組成物之射出成型製品的照相圖示；

圖 5 為在實施例 6 中描述為圖 A 之圖形圖示；及

圖 6 為在實施例 6 中描述為圖 B 之圖形圖示。

【實施方式】

【0071】 本文描述包括交聯化合物及一或多種反應性交聯添加劑之交聯組成物，以及適用於形成交聯有機聚合物之有機聚合物組成物；該等組成物及聚合物之製備方法；及由上述組成物及藉由該等方法形成之製品，其適用於極端條件最終應用，諸如井下應用。

【0072】 在本發明中，可使含交聯化合物及交聯反應添加劑之交聯組成物在用可交聯有機聚合物熱成型期間原位反應以形成反應性寡聚交聯中間物，及/或藉由在與可交聯有機聚合物合併之前反應，且隨後熱成型以形成物品。交聯化合物與交聯反應添加劑之此中間物寡聚物反應產物使得能夠在與有機聚合物合併時控制交聯反應且可實現較低熱固化速率，從而允許在所得交聯有機聚合物之熱成型期間較寬窗口及較好控制。

【0073】 本文亦描述一種能夠提供受抑制及/或受控制之交聯反應速率之交聯有機聚合物組成物及一種用於使用該組成物自交聯有機聚合物成型物品之方法。本文中之組成物及方法使得能夠較容易使用傳統（或非傳統）熱成型技術自交聯有機化合物形成物品而不用擔心關於製程形成窗口不符合固化速率，因此在部件形成期間降低或消除過早交聯固化，產生

由更易加工之組成物形成之均勻部件。

【0074】 一般而言，可在約 380°C（聚醚醚酮（PEEK）之典型加工溫度）下在約 2 分鐘內完成在自身交聯之有機聚合物中或在包含未改良之交聯化合物之有機聚合物組成物中形成交聯。此反應程度可藉由動態黏度量測進行追蹤。通常使用兩種方法來判斷何時可完成反應。儲存模數 G' 等於損失模數 G'' 之點稱作交叉點或膠凝點，表示交聯已產生互連之凝膠形成開始。隨著固化繼續， G' 將增加，其為交聯密度之指示。隨著固化繼續，最終 G' 將趨於平衡，其表示完成大部分固化。拐點 G' 表示開始玻化，亦可在無顯而易見之交叉點可測定之情況下使用（參見下圖 1）。可使用獲得 G' 、 G'' 交叉或開始玻化所需之時間作為熱固性材料之加工時間上限：

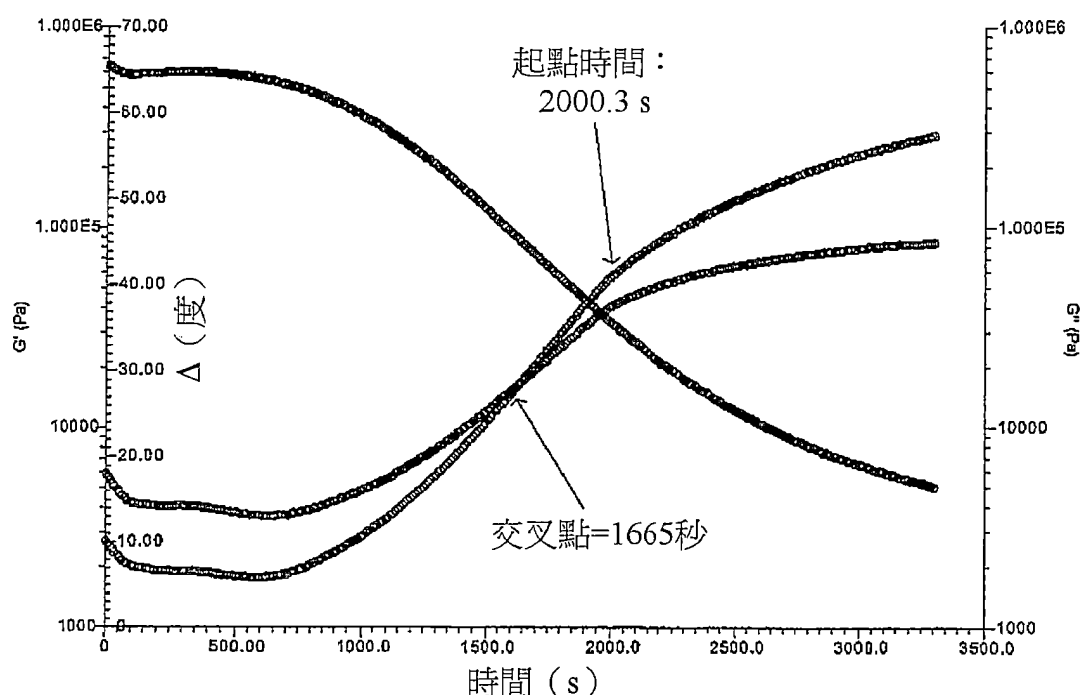
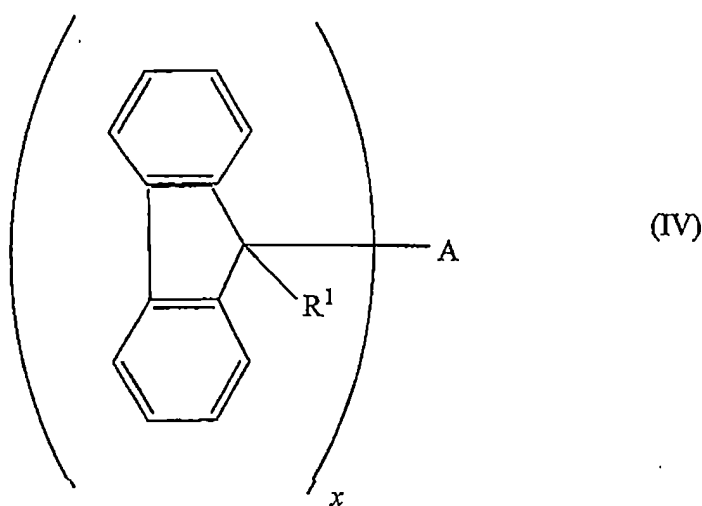


圖 1. 摻合物 3 在 380°C 下之平行板流變學。參見 J. Mercel 等人，「Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications」，第 445 頁，Wiley 編 1 (2009)。

【0075】 在本發明中採用一或多種交聯反應添加劑有助於提供具

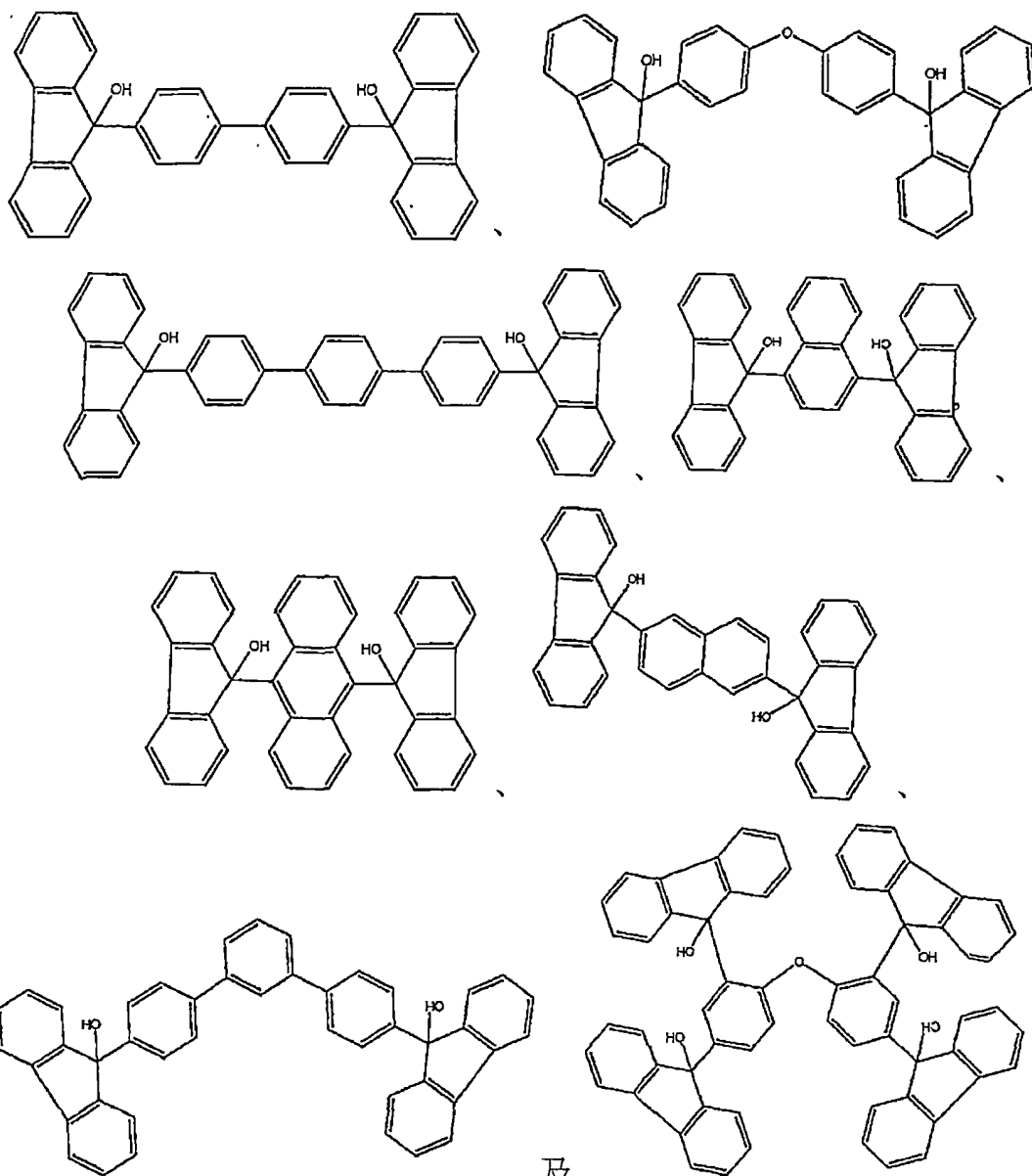
有高玻璃轉移溫度及高交聯密度之聚合物。具有高達 500°C 之高熱穩定性及高交聯密度之聚合物在需要時在進一步加工之前顯示極高熔融黏度，且因此極難以進行熔融加工。因為交聯聚合物之固化可在熱成型期間起始，所以希望控制何時開始交聯。若交聯速率在將組成物成型成最終物品之前為不受控制的，則製品可在熱成型之前或在熱成型期間開始過早固化或進行過於迅速，造成不完全模具填充、設備破壞及物品性質較差。因此，本發明改善在有機聚合物中形成之交聯之速率控制。將如本文所述之交聯反應添加劑添加至用於對有機聚合物進行交聯之交聯化合物中可使有機聚合物開始交聯延遲多達數分鐘，從而允許以受控制方式對所得有機聚合物結構進行迅速加工及塑形。

【0076】 一或多種交聯化合物存在於本文中之交聯組成物及有機聚合物組成物中。較佳地，交聯化合物具有根據式 (IV) 之結構：



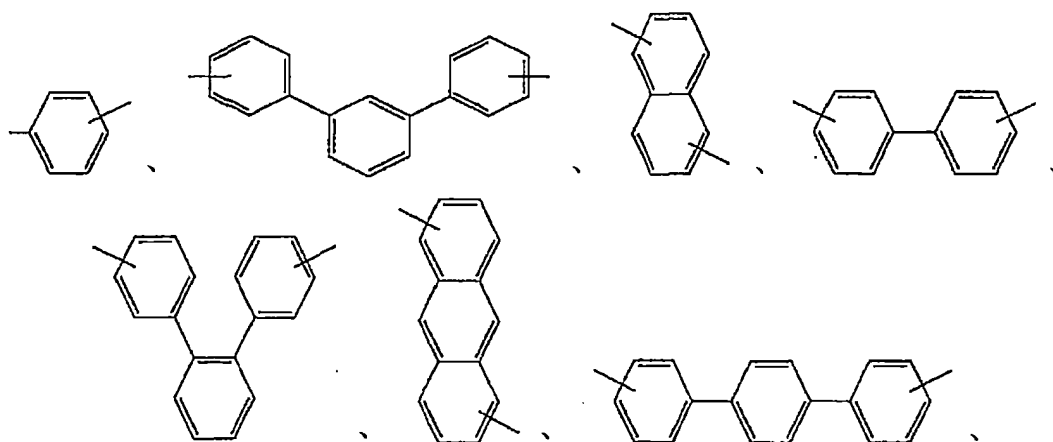
其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分。R¹ 可為氫氧化物 (-OH)、胺 (-NH₂)、鹵化物、醚、酯或鹽胺，且 x 為約 2.0 至約 6.0。

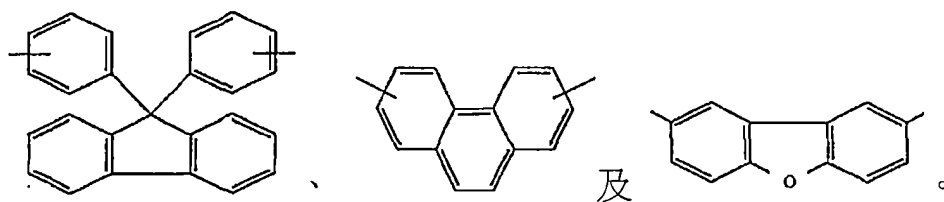
【0077】 以上交聯化合物上之芳烴部分 A 提供用於形成更複雜交聯化合物結構之交聯位點，包括例如（但不限於）：



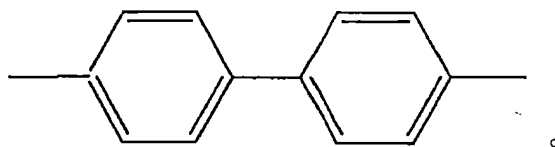
及

可改變芳烴部分 A 以具有不同結構，包括（但不限於）以下各項：





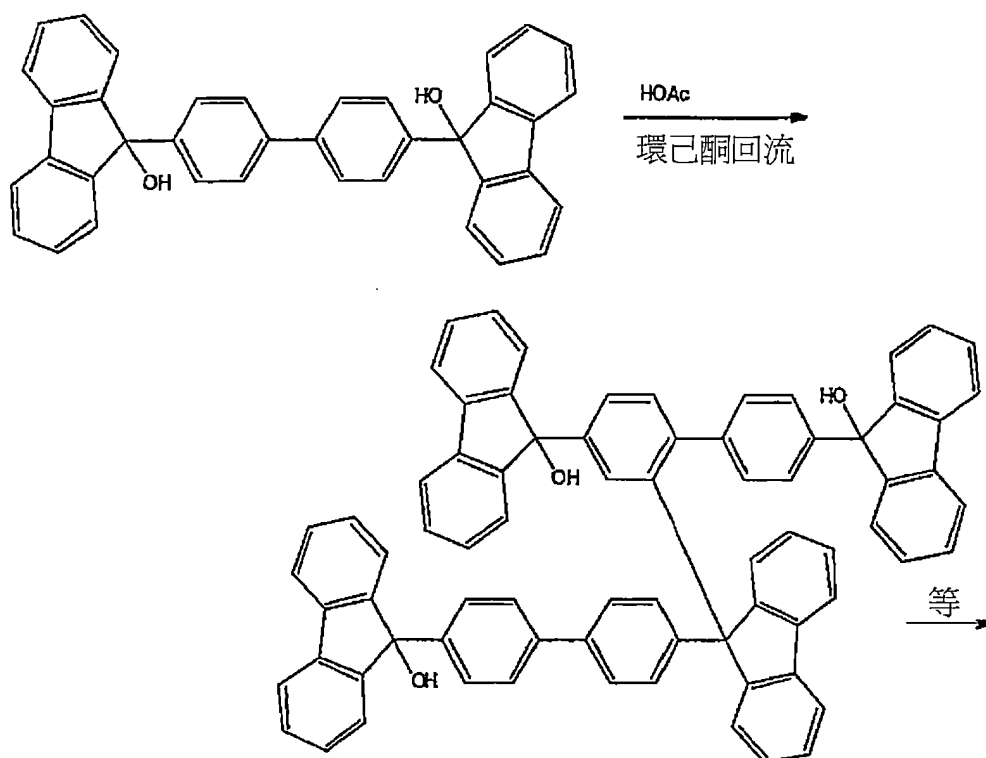
【0078】 芳烴部分 A 最佳為 4,4'-聯苯之雙基或



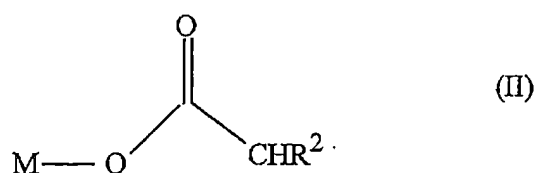
必要時，亦可使用一或多種官能基使芳烴部分 A 官能化，該等官能基諸如且不限於硫酸酯、磷酸酯、羥基、羰基、酯、鹵化物或巰基。

【0079】 可例如藉由用烷基鋰處理鹵化芳烴以使用鋰交換鹵素，繼而添加 9-蒽酮及酸來形成交聯化合物。此形成方法更詳細地描述且顯示於國際專利申請公開案第 WO 2013/074120 A1 號中，其以引用方式併入本文關於形成方法之相關部分中。

【0080】 交聯組成物及有機聚合物組成物亦含有交聯反應添加劑。交聯反應添加劑包括有機酸及/或乙酸鹽化合物，其可促進交聯化合物之寡聚。在一個具體實例中，寡聚可藉由使用一或多種有機酸酸催化進行，包括冰乙酸、乙酸、甲酸、乳酸、檸檬酸、草酸、尿酸、苯甲酸及類似化合物。使用以上所列交聯化合物中之一者之寡聚反應如下：



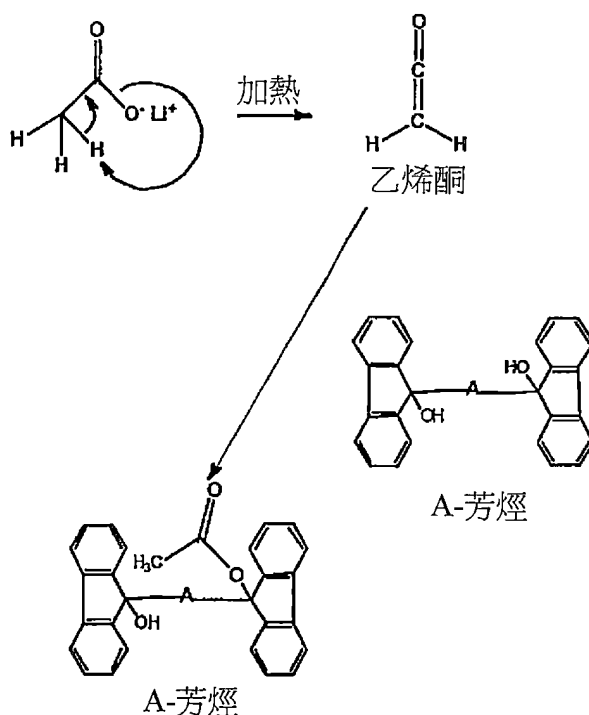
【0081】 在其他具體實例中，亦可使用諸如具有根據下式 (II) 之結構之彼等無機乙酸鹽化合物替代有機酸或與有機酸組合使用：



其中 M 為第 I 族或第 II 族金屬。式 (II) 中之 R^2 較佳可為烷基、芳基或芳烷基。舉例而言， R^2 可為具有 1 至約 30 個碳原子，較佳 1 至約 15 個碳原子之烴基，包括以下各項之正鏈及異構形式：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基及其類似基團。 R^2 亦可具有沿著烴基鏈或在其中之 0 至約 10 個酯基或醚基，且較佳約 0 至約 5 個該等酯基或醚基。適合 R^2 芳基及芳烷基包括彼等基於苯基、萘基及類似基團者，其可各自包括在芳基結構上視情況選用之 0 至約 10 個碳原子，較佳約 0 至約 5 個碳原子之低碳烷基。必要時， R^2 可在該結構上進一步包括 0 至約 10 個，

較佳 0 至約 5 個官能基，諸如硫酸酯、磷酸酯、羥基、羰基、酯、鹵化物、巯基及/或鉀。

【0082】 交聯化合物與乙酸鹽化合物之寡聚可提供如與在添加有機酸時達成之相同的所得寡聚交聯組成物。交聯反應添加劑可為水合乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸銣、乙酸銻、乙酸鎂、乙酸鈣、乙酸鋇、乙酸鋇及/或乙酸鐳及其鹽及衍生物。更佳地，交聯反應添加劑為水合乙酸鋰、乙酸鈉及/或乙酸鉀及該等化合物之鹽及衍生物。使用該等交聯化合物中之一者之寡聚反應可如下進行：



【0088】 為達成最佳結果，有機聚合物組成物所具有之有機聚合物與交聯化合物及交聯反應添加劑之組合重量之重量百分比比率較佳為約 1:1 至約 100:1，且更佳約 3:1 至約 10:1。

【0089】 在製造有機聚合物組成物中，較佳在添加有機聚合物之前合併交聯化合物及交聯反應添加劑組分來製造有機聚合物組成物。或者，其可均同時合併。

【0090】 以包括交聯化合物、交聯反應添加劑及有機聚合物之末填充有機組成物之總重量計，有機聚合物組成物中交聯化合物之量較佳為約 1 wt%至約 50 wt%，更佳約 5 wt%至約 30 wt%，且最佳約 8 wt%至約 24 wt%。

【0091】 以包括交聯化合物、交聯反應添加劑及有機聚合物之末填充有機聚合物組成物之總重量計，有機聚合物組成物中交聯反應添加劑之量較佳為約 0.01 wt%至約 33 wt%，更佳約 0.1 wt%至約 10 wt%，且最佳約 0.2 wt%至約 2 wt%。

【0092】 以包括交聯化合物、交聯反應添加劑及有機聚合物之末填充有機聚合物組成物之總重量計，有機聚合物組成物中有機聚合物之量較佳為約 50 wt%至約 99 wt%，更佳約 70 wt%至約 95 wt%，且最佳約 75 wt%至約 90 wt%。

【0093】 有機聚合物組成物可進一步填充及/或加強且包括一或多種添加劑以改善使用該聚合物組成物形成之複合物及其他成品製品之模數、衝擊強度、尺寸穩定性、耐熱性及電學性質。此等添加劑可為此項技術中已知或待研發之任何適合或適用添加劑，包括（但不限於）連續或不連續之長或短加強纖維，諸如碳纖維、玻璃纖維、編織玻璃纖維、編織碳纖維、

芳族聚醯胺纖維、硼纖維、PTFE 纖維、陶瓷纖維、聚醯胺纖維及其類似纖維；及/或一或多種填充劑，諸如碳黑、矽酸鹽、玻璃纖維、硫酸鈣、硼、陶瓷、聚醯胺、石棉、氟化石墨、氫氧化鋁、硫酸鋁、碳酸鈣、碳酸鎂、二氧化矽、氧化鋁、氮化鋁、硼砂（硼酸鈉）、活性碳、波來鐵、對苯二甲酸鋅、石墨、滑石、雲母、碳化矽鬚晶或小板、奈米填充劑、二硫化鋁、含氟聚合物填充劑、碳奈米管及富勒烯管。較佳地，添加劑包括加強纖維，諸如連續或不連續之長或短碳纖維、PTFE 纖維及/或玻璃纖維。

【0094】 在製造有機聚合物組成物中，較佳連同寡聚交聯組成物（或其經合併之組分）與有機聚合物合併一起或大約在此合併之同一時間將添加劑添加至組成物中來製造有機聚合物組成物，然而，提供加強纖維或其他填充劑之方式可根據併入該等材料之各種技術而定且不應認為限制本發明之範疇。以有機聚合物組成物之重量計，添加劑之量較佳為約 0.5 wt% 至約 65 wt%，且更佳約 5.0 wt% 至約 40 wt%。

【0095】 此外，有機聚合物組成物可進一步包含其他混配成分，包括諸如此項技術中已知或待研發之彼等穩定劑、阻燃劑、顏料、塑化劑、界面活性劑及/或分散劑以輔助製造過程。在製造有機聚合物組成物中，較佳連同寡聚交聯組成物（或其經合併之組分）與有機聚合物合併一起或大約在此合併之同一時間將一或多種填充劑添加至有機聚合物組成物中來製造有機聚合物組成物，然而，如上所指出，提供該等材料之方式可根據各種技術而定且不應認為限制本發明之範疇。以有機聚合物組成物之重量計，可合併至有機聚合物組成物中之混配成分（若使用）之量總計較佳為約 5 wt% 至約 60 wt% 之該等成分，更佳約 10 wt% 至約 40 wt%，且最佳約 30

wt%至約 40 wt%。

【0096】 在本發明方法之具體實例中，在例如藉由製造提供如本文所述之交聯組成物之後，對交聯組成物進行加熱以誘導如實施例 1 及 4 中所示之交聯化合物之寡聚。在該方法之具體實例中，寡聚藉由酸催化發生。當採用有機酸作為交聯添加劑時使用酸催化。式 (IV) 交聯化合物之 R^1 官能基自化合物之剩餘部分解離以提供碳陽離子，其隨後可經歷有機聚合物之夫里得-誇夫特 (Friedel-Crafts) 烷基化，引起鍵形成。在本發明方法之另一具體實例中，交聯化合物之寡聚可藉由摻雜發生。藉由在約 -100°C 至約 -300°C 之低溫下物理混合組成物中之固體形式反應物，隨後使全部組成物反應以便對所得組成物進行固化及/或熱成型以形成物品來實現摻雜。

【0097】 該方法可進一步包含將已反應之寡聚交聯組成物添加至有機聚合物中以形成可交聯組成物，如實施例 2 及 5 中所證實。未改良之交聯化合物可直接添加至有機聚合物中且與交聯反應添加劑摻合以同時寡聚且結合至有機聚合物，如實施例 3 中所證實。當反應性寡聚交聯化合物與有機聚合物反應時，相比於在具有先前技術交聯組成物之有機聚合物組成物中使用相同交聯化合物但無交聯反應添加劑將出現之交聯速率，該有機聚合物之交聯速率在固化製程中之稍後的時間中出現。結果為模具之完全填充及在各種熱成型技術期間由複合聚合物形成之更優良之最終熱成型/擠出等產物（參見圖 4A 及 4B，其分別顯示在無交聯反應性添加劑之情況下及在具有交聯反應性添加劑之情況下形成之成品部件的區別）。

【0098】 將本發明有機聚合物組成物之粉末製成集結粒，且使該等集結粒經歷熱成型製程。有機聚合物組成物之熱成型可藉由此項技術中已

知或待研發之許多不同方法來實現，包括擠出、射出成型、壓縮成型及/或射出/壓縮成型。如圖 4B 中所示，本發明之有機聚合物組成物之集結粒係在具有冷澆道系統之包括熱注道之 Arbug® 38 噸射出成型機上射出成型。用如圖 4A 中所示之先前技術未改良之交聯化合物製造之棒不能完全填充，甚至在 36,000 psi 填充壓力下亦不能。然而，用本發明之反應性寡聚交聯中間化合物製造之棒能夠在僅 26,000 psi 填充壓力下加工且完全填充。

【0099】 熱成型以形成製品可藉由此項技術中已知或待研發之任何方法實現，包括（但不限於）熱固化、藉由施加高能量固化、熱固化、加壓固化、蒸氣固化、壓力固化、電子束固化或藉由任何方法組合固化等。必要時亦可施用如此項技術中已知或待研發之固化後處理。本發明之有機聚合物組成物係藉由將該組成物暴露於大於約 250°C 至約 500°C，且更佳約 350°C 至約 450°C 之溫度來固化。

【0100】 可在石油化學行業中所用井下工具及應用之製品中使用上述組成物及/或方法或使用上述組成物及/或方法來製備在石油化學行業中所用井下工具及應用之製品。特定言之，該製品係選自由以下組成之群：耐酸性塗層；化學澆鑄膜；擠製膜；溶劑澆鑄膜；吹製膜；囊封產品；絕緣體；封裝；複合單元；連接器及呈 O 形環、V 形環、U 形杯、墊圈形狀之密封總成；軸承；閥座；配接器；刮垢環；人字形支撐環及管形材料。

【0101】 現將根據以下非限制性實施例來描述本發明之以上具體實例：

實施例 1

【0102】 使用有機酸交聯添加劑製備交聯組成物。將一份 15.34 g 交

聯化合物（在國際專利申請公開案第 WO 2013/074120 A1 號之實施例 2 及 4 中鑑別為二醇-2）溶解於 20 mL 冰乙酸與 300 mL 環己酮之混合物中。將溶液加熱至回流，持續總共 13.5 小時，之後經由常壓蒸餾移除冰乙酸及環己酮。產物為糊狀固體殘留物。1H 及 13C NMR 資料表明交聯化合物之 C-OH 與軸節碳之 1:00:1:00 莫耳比。

實施例 2

【0103】 在交聯化合物寡聚之後使用有機酸交聯添加劑製備有機聚合物組成物。將一份 0.85 g 實施例 1 之殘留物與 9.15 g 5000FP 聚醚醚酮（PEEK）粉末合併。在 8 mm 平行板及惰性氮氣淨化之情況下，藉由 AR2000 流變儀進行分析以測定固化速率。裝載樣品且使其在 380°C 下穩定 4.5 分鐘，且進行 60 分鐘時間之掃描試驗以記錄模數變化，從而測定 50 分鐘之固化速率。結果顯示於圖 1 中。

實施例 3

【0104】 在交聯化合物寡聚期間使用有機酸交聯添加劑製備有機聚合物組成物。將 13.725 g 5000FB 聚醚醚酮（PEEK）粉末與 1.275 g 以上所指出之交聯化合物二醇-2、100 mL 環己酮及 20 mL 冰乙酸合併在配備有磁力攪拌棒之 500 ml RBF 中。在 4 小時回流時間之後，使用短程蒸餾移除冰乙酸及環己酮，繼而在真空烘箱中在 120 下乾燥 20 小時。在 8 mm 平行板及惰性氮氣淨化之情況下，藉由 AR2000 流變儀進行分析以測定固化速率。裝載樣品且使其在 380°C 下穩定 4.5 分鐘，且進行 60 分鐘時間之掃描試驗以記錄模數變化，從而測定 50 分鐘之固化速率。結果彙總在表 1 中且顯示於圖 2 及 2A 中。

表 1

樣品	%交聯劑	反應時間 小時	交叉點 (G'=G'') 秒	拐點 秒
對照組	8%	0.00	0	128
實施例 3	8%	4.00	0	298
實施例 2	8%	13.50	3500	3500

實施例 4

【0105】 使用乙酸鹽化合物交聯添加劑製備交聯組成物。使用 Spex® 6870 冷凍研磨機製備以上所鑑別之交聯化合物二醇-2 與乙酸鋰脫水物之四種摻合物。在約-195°C 之液氮中冷卻樣品 15 分鐘，隨後在-196°C 下以 10 圈/秒之速度研磨 3 分鐘，繼而冷卻 5 分鐘，持續 12 個循環，總共 96 分鐘研磨時間。在此實施例中不使用溶劑。組成物各組分之重量列於下表 2 中：

表 2

摻合物編號	乙酸鋰脫水物之質量	二醇-2 之質量	二水合乙酸鋰在二醇-2 中之%
1	0.225 g	9.775 g	0.225
2	0.45 g	9.55 g	0.45
3	0.90 g	9.10 g	0.90
4	0.317 g	0.8 g	28.4

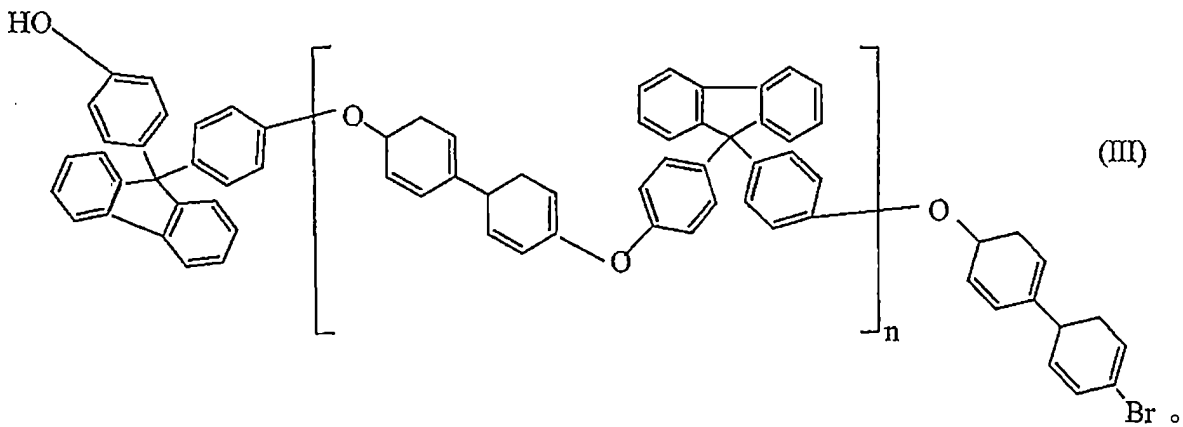
實施例 5

【0106】 在交聯化合物寡聚之後使用乙酸鹽化合物交聯添加劑製備有機聚合物組成物。將一份 8.0 g 實施例 4 中之摻合物 2 之寡聚交聯劑組成物與 92 g 5000FP 聚醚醚酮（PEEK）粉末合併在 500 mL 瓶中且在 45 rpm 下震盪 30 分鐘。在 8 mm 平行板及惰性氮氣淨化之情況下，藉由 AR2000 流變儀進行分析以測定固化速率。裝載樣品且使其在 380°C 下穩定 4.5 分鐘，且進行 60 分鐘時間之掃描試驗以記錄模數變化，從而測定 50 分鐘之固化速率。結果彙總在表 3 及圖 3 及 3A 中。

表 3

樣品	%交聯劑	%添加劑	交叉點 (G'=G'') 秒	拐點 秒
對照組	8%	0.0000%	0	128
摻合物 1	8%	0.2250%	256	1036
摻合物 2	8%	0.4500%	1317	1836
摻合物 3	8%	0.9000%	1665	2203
摻合物 4	8%	3.0000%	88	818

【0107】 本申請者亦已發現，缺乏控制及迅速固化可交聯有機聚合物之組成物，尤其彼等在主鏈中具有芳族基團且包括彼等具有如上所指出之速率控制添加劑之部分為存在反應性端基，尤其彼等具有含鹵素反應基，諸如含溴反應性端基。具有含鹵素反應性端基（在此情況下為含溴端基）之交聯聚伸芳基醚聚合物之實例（其為溴化聯苯基團）顯示在下式（III）中：



該等端基可不利地影響交聯有機聚合物之加工及性質。典型地使用供交聯用之化合物形成之該等聚合物用以移除該等端基之處理產生比無該處理之相同聚合物顯著更可加工之材料。

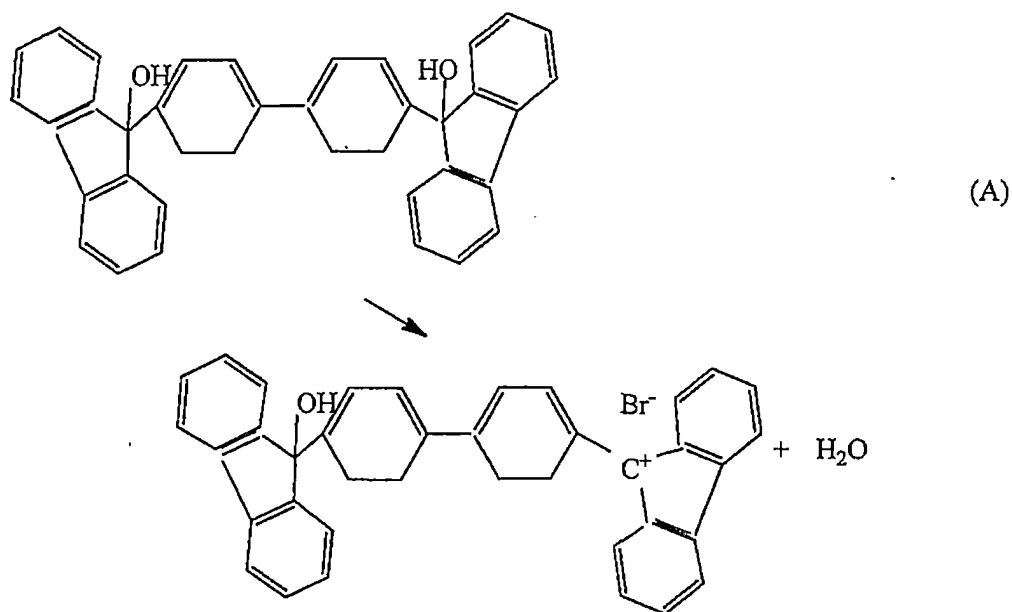
【0108】 典型合成程序得到約 20,000 至約 25,000 道爾頓之數目平均分子量 (Mn)，且諸如式 III 中所示聚合物之重複單元將具有約 502 道爾頓。因此，在指定批次中，在數目平均分子量為 24,000 之聚合物中應存在約 46

個重複單元。各聚合物鏈具有至少兩個端基。因為聚合物為縮聚物，所以有大約 50%可能性存在含鹵素端基，諸如含溴基團，如上式 III 中所示聯苯溴端基。因此，對於具有單一溴端基之聚合物，各該聚合物預期每鏈具有含溴端基中之約一個，對應於大致約 3,100 至 4,000 ppm 溴含量。若聚合物併入兩個該等端基，則溴含量可多達 6,200 至約 8,000 ppm 溴。諸位申請者對具有 25,300 數目平均分子量之此類別中之典型聚合物進行溴分析，其得到 3,400 ppm 之溴含量，其在理論預測內。

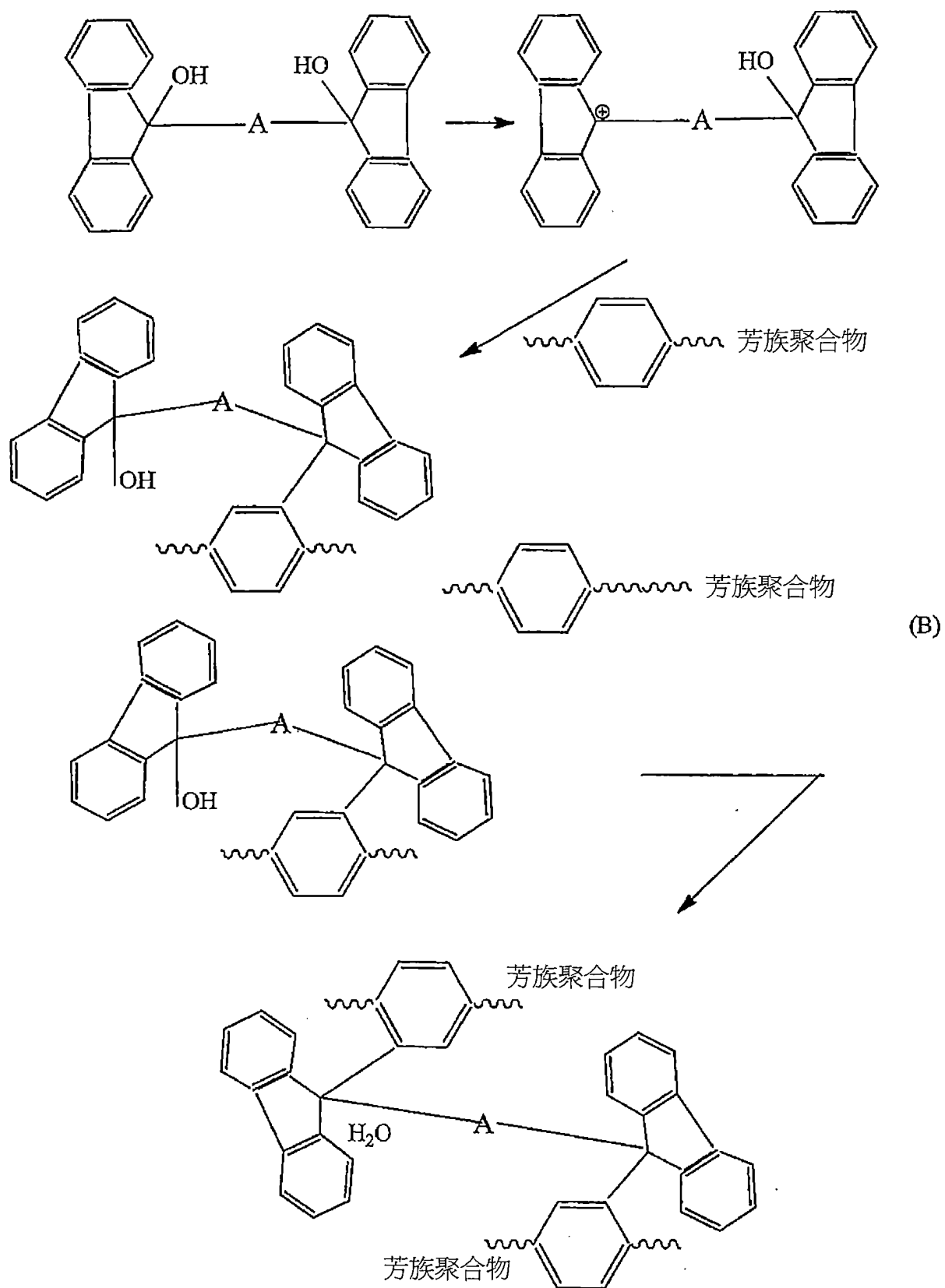
【0109】 聯苯溴端基及其他類似端基預期不如芳族交聯主鏈一樣熱穩定且因此可在加工期間在高溫（約 350°C 至約 400°C 之溫度）下熱分解。舉例而言，苯基-溴鍵在此項技術中已知為弱的，且溴基團極具反應性。因此，在高溫下加熱溴化芳族物可促使苯基-溴鍵斷裂，從而產生溴自由基及苯基自由基。參見 Ladacki 等人, *Proceedings of the Royal Society of London: Series A. Mathematical and Physical Sciences*, (1953) 219, 11, 第 341-352 頁, 「Studies of the Variations in Bond Dissociation Energies of Aromatic Compounds. I. Monobromo-aryles」。溴自由基如同其他鹵素一樣極具反應性，將迅速地抽取質子產生 HX（其中 X 為鹵素）作為副產物。相對於溴，HBr 形成酸且為酸，其已知與 3°三苯甲基醇之羥基反應以經由酸-鹼反應形成碳陽離子且以形成三苯甲基溴，其為三苯甲基醇與水之共軛酸。

【0110】 本文中之申請者觀察到，9,9'-(聯苯-4,4'-二基)雙(9H-芴-9-醇)之羥基就此而言表現得極類似於三苯甲基醇。因此，所得 HBr 充當起始劑且將隨後產生反應性碳陽離子，由此加速交聯（參見以下（A）中所示之反應流程）。此行為可部分地抵消藉由抑制反應速率之上述反應性交聯添加劑

提供之控制程度，且另外，可加速交聯。



藉由損耗 9,9'-(聯苯-4,4'-二基)雙(9H-萸-9-醇)之羥基產生之熱產生碳陽離子變成反應性中間物且可能為起始交聯反應之限速步驟。使用 9,9'-(聯苯-4,4'-二基)雙(9H-萸-9 醇)之有機聚合物交聯反應所提出之反應機制 (B) 及相關變化形式顯示如下。



【0111】 如上文所述之乙酸鋰及類似化合物充當鹼性抑制劑以緩和苯基茱醇端基之熱活化且抑制反應性碳陽離子之形成。然而，在此類反應流程中，經由交聯聚合物端基之熱分解產生之酸性 HBr 或其他類似鹵素

酸例如可與鹼性乙酸根陰離子反應以對其進行中和，由此同時中和反應性添加劑之抑制作用。

【0112】 使用乙酸鋰作為用於控制交聯反應之反應速率之有希望的反應性添加劑繼續此評估，可產生之 HBr 或其他類似酸之理論莫耳量比作為抑制反應添加劑添加之二水合乙酸鋰(鹼)之莫耳量高約 2.4 倍。因此，解決此問題之本能途徑應為併入對中和所產生之酸具有抑制作用之高濃度乙酸鋰或其他反應性添加劑。令人遺憾的是，當使用過多過量及/或較高量之該等抑制反應性添加劑（例如乙酸鋰）時，其可在氫鹵酸存在下促進相反作用，因為過量添加劑可實際上開始加速反應，由此限制在上述本發明中所指出之添加劑在複雜反應機制中之有效性範圍。

【0113】 除影響反應速率之問題之外，在交聯期間產生氫鹵酸，諸如熱脫鹵氫反應產物 HBr 可產生極具反應性之芳基自由基或苯炔中間物。藉由熱誘導脫鹵氫產生之反應性芳基中間物可自身充當熱活化交聯位點且由於反應之放熱性質而難以控制，諸如在 9,9'-(聯苯-4,4'-二基)雙(9H-芴-9-醇)與諸如聚仲芳基醚之交聯有機聚合物之間，可經由差示掃描熱量測定(DSC)觀察且評估放熱反應特徵。可使用放熱曲線經由 Borchardt 及 Daniels 方法來評估放熱反應之半衰期。參見 ASTM-E2041 藉由示差掃描熱析儀使用 Borchardt 及 Daniels 方法用於評估動力學參數之標準測試方法。此方法允許計算活化能及其他動力學參數。一旦獲得此等速率係數，即可計算在各種溫度下之反應半衰期。隨後可比較針對聚合物及抑制劑之各種處理所獲得之半衰期來評估藉由特定處理獲得之固化時間（交聯反應時間）改善。

【0114】 牢記上述資訊，本文中之申請者發現，與以上有問題的途

徑相反，有可能自含鹵素端基化學移除鹵素但控制含鹵素副產物且能夠形成經純化之有機聚合物，在使該等聚合物在交聯之前脫鹵素之意義上。該等脫鹵素經純化之有機聚合物隨後能夠容易地進行交聯及成型，因此在成型期間存在更慢且更可相容之受控制的交聯反應，且可易於使用傳統熱成型技術。

【0115】 交聯物品係由使用本文所述之根據本發明之交聯化合物及視情況選用之一或多種反應性交聯添加劑，以及具有脫鹵素有機聚合物及適用於形成交聯有機聚合物之交聯化合物之有機聚合物組成物對脫鹵素有機聚合物進行交聯所形成。此外，用於製備該等組成物及聚合物之方法及由上述組成物及藉由該等方法形成之製品在本發明內且適用於極端條件最終應用，諸如井下應用。

【0116】 可使含有交聯化合物之交聯組成物反應以在熱成型期間原位形成反應性寡聚交聯中間物以及可交聯脫鹵素有機聚合物，及/或藉由使具有交聯化合物及交聯反應添加劑之單獨交聯組成物反應以形成寡聚交聯中間物，且隨後將寡聚交聯中間物與可交聯脫鹵素有機聚合物合併且加熱並成型經合併之材料以形成物品。交聯化合物與視情況選用之交聯反應添加劑之中間物寡聚物反應產物充當抑制劑且一般在與有機聚合物，尤其彼等在主鏈中具有芳族基團之有機聚合物合併時能夠控制交聯反應，但當使用脫鹵素有機聚合物作為基礎聚合物時，甚至可能夠降低熱固化速率且允許在熱成型期間之更寬窗口及更好控制及反應速率抑制。

【0117】 如上所指出，可在約 380°C（聚醚醚酮（PEEK）之典型加工溫度）下在約 2 分鐘內完成在自身交聯之有機聚合物中或在包含未改良

在該等情況下，應使用本文中所用方法來移除含溴或含碘反應基，從而使該聚合物脫碘或脫溴。對於其他適合聚合物，諸如聚砜，多數係使用氯化單體在可離去含氯反應基之合成中所形成，且應使用本文中之方法使含氯反應基脫氯。因此，熟習此項技術者應瞭解，對於所存在之藉由聚合製程形成之具有含鹵素反應基之有機聚合物離去反應性含鹵素基團（諸如含鹵素端基），可使該等有機聚合物脫鹵素以提供適用於交聯反應之經純化之有機聚合物，其中速率控制在傳統熱成型方法中採用該等聚合物中為一個問題。

【0123】 為使有機聚合物脫鹵素，可使單獨或組合形式之有機聚合物經歷本發明方法。該方法提供脫鹵素有機聚合物，其在交聯組成物中起作用以控制具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物在交聯反應期間的交聯反應速率。在該方法中，使用具有含鹵素反應性基團（諸如彼等以上所指出）且較佳具有一個或兩個含鹵素端基（諸如溴、碘、氯及其類似基團）之有機聚合物。

【0124】 使具有含鹵素反應性基團之聚合物與鹼金屬化合物反應以使將鹵素原子連接至聚合物之鏈，亦即在具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物與至少一個含鹵素反應性基團中之鹵素原子之間的鍵斷裂。此反應形成具有碳陽離子之中間物。

【0125】 至少一個含鹵素反應性基團典型地為鹵素原子（X）但更通常該鹵素原子藉由遠離主要主鏈之最後有機基團連接至鏈，且最典型地在末端位置中。此類反應性基團可表示為 $-R^4-(X)_p$ ，其中 R^4 為碳或分支鏈或直鏈有機基團，其選自 1 至約 30 個碳原子，較佳 1 至約 20 個碳原子之烷基、

烯基、芳基及芳烷基，沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至約 10 個酯基或醚基，較佳 0 至約 5 個該等醚基或酯基，且其中 R^4 可經取代或未經取代。適合烷基包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基及其類似基團。適合烯基包括甲叉亞甲、乙烯基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、第三丁烯基、戊烯基及其類似基團。芳基可為單環或多環結構，諸如苯甲基、苯基、二甲苯基、聯苯、二苯甲基及其類似基團；且可修改該等基團以具有芳基或芳烷基或側鏈且從而亦形成芳烷基結構。X 表示鹵素溴、碘、氯、氟及其類似基團，且 p 為 1 或 2 之整數。

【0126】 具有含鹵素反應性基團之有機聚合物之反應較佳與鹼金屬化合物發生。鹼金屬化合物可由 R^3-M' 表示，其中 M' 為鹼金屬且 R^3 可為 H 或分支鏈或直鏈有機基團，其選自 1 至約 30 個碳原子，較佳約 1 至約 15 個碳原子之烷基、烯基、芳基及芳烷基，沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至約 10 個酯基或醚基，較佳 0 至約 5 個該等基團。 R^3 可為經取代或未經取代之基團。經取代之基團可包括為所得聚合物提供其他性質之官能基，其限制條件為其不影響由該製程最終形成之脫鹵素有機聚合物及/或不影響具有含鹵素反應性鹵素基團之有機聚合物之反應或其速率或不會不利地影響該聚合物與鹼金屬之間的反應，該官能基可包括例如羥基、羰基、酯、鹵化物、巰基及/或鉀。

【0127】 適合鹼金屬化合物包括甲基鋰、甲叉亞甲鋰、乙基鋰、乙烯基鋰、異丙基鋰、丙基鋰、丙烯基鋰、丁基鋰、異丁基鋰、第三丁基鋰、第二丁基鋰、正丁基鋰、丁烯基鋰及類似化合物；甲基鈉、甲叉亞甲鈉、

乙基鈉、乙烯基鈉、異丙基鈉、丙基鈉、丙烯基鈉、正丁基鈉、第二丁基鈉、第三丁基鈉、丁烯基鈉及類似化合物；甲基鉀、甲叉亞甲鉀、乙基鉀、乙烯基鉀、丙烯基鉀、丁基鉀、異丁基鉀、正丁基鉀、第二丁基鉀、第三丁基鉀、丁烯基鉀及類似化合物；以及例如苯甲基鋰、苯基鋰、苯甲基鈉、苯基鈉、苯甲基鉀、苯基鉀及其他相關化合物。較佳地，鹼金屬化合物為丁基鋰、第三丁基鋰、丁基鈉、第三丁基鈉、丁基鉀或第三丁基鉀。

【0128】 使具有至少一個含鹵素端基之有機聚合物與鹼金屬化合物較佳在溶劑環境中反應。溶劑較佳能夠溶解具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物但不含在所用反應條件下與含鹵素反應性基團中之鹵素反應之官能基。適合溶劑包括（但不限於）庚烷、己烷、四氫呋喃及二苯醚以及該等溶劑之類似溶劑及衍生物或官能化變化形式，其中最佳溶劑為四氫呋喃（THF）。

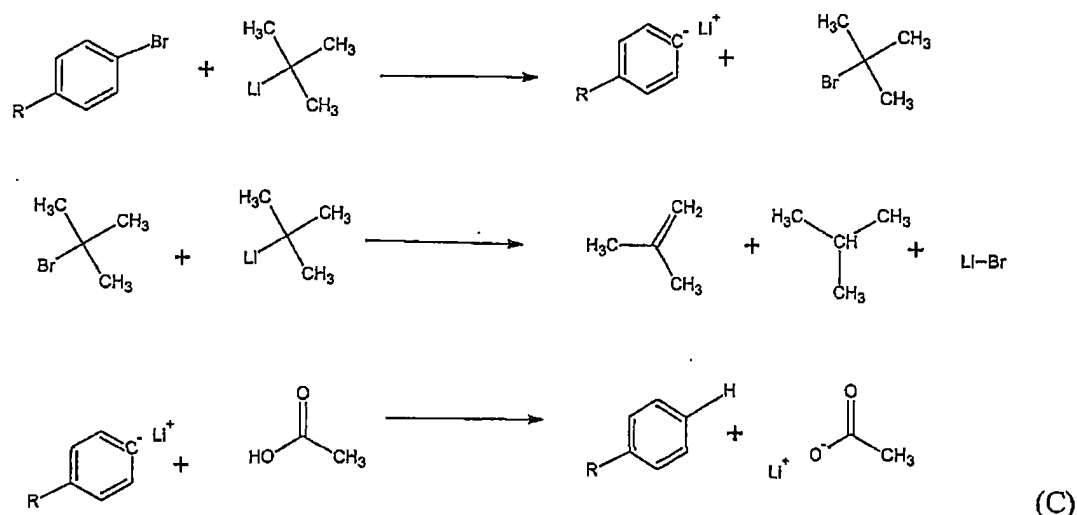
【0129】 反應較佳在低於約-20°C，較佳低於約-50°C，且更佳低於約-70°C之低溫下發生以便使所用溶劑與鹼金屬化合物之間之潛在副反應降至最低。舉例而言，因為第三丁基鋰在 THF 中在-20°C 下之半衰期為約 42 分鐘，所以藉由使其在低於彼溫度，例如在-70°C 至-78°C 下反應，提供更多時間，因為彼化合物在 THF 中所評估之半衰期為約 1300 分鐘。因此，反應視需要進行且使受熱問題之反應性干擾降至最低。反應較佳進行直至大部分鹵原子自有機聚合物移除，較佳移除實質上所有鹵原子，且最佳幾乎所有或所有鹵原子。反應時間將視所用溶劑、鹼金屬化合物及反應溫度而變化，但預期持續約 0.5 至約 4 小時，且較佳約 1 至約 2 小時。

【0130】 在將有機聚合物引入此類溶劑反應之前，較佳首先乾燥待

在溶劑中與鹼金屬化合物反應之具有至少一個含鹵素反應性基團的有機聚合物作為預備步驟，隨後使該聚合物與鹼金屬化合物在溶劑中反應。因為水可干擾反應，所以出於使來自聚合物之吸附水將至最低或移除其之目的，可以任何適合方式進行此類乾燥步驟。用於乾燥聚合物之一種可接受之非限制性方法為在真空烘箱中在適用於所選聚合物之溫度下對其進行烘箱乾燥。對於聚伸芳基聚合物，約 100°C 至約 200°C，更佳約 110°C 至約 120°C 之溫度為適合的。烘箱乾燥應發生直至聚合物至少實質上乾燥，且持續約至少 10 小時，較佳至少 15 小時，且最佳約 16 小時，其中應瞭解，乾燥時間亦可視聚合物及預處理聚合物中之吸附水之含量而變化。乾燥可經由各種類型之水分分析驗證，例如卡爾費歇爾（Karl Fischer）庫侖滴定溶解於 THF 中之聚合物，量測空氣乾燥器上之露點，或經由在低於約 250°C 之溫度下熱重分析（TGA）重量損失。

【0131】 當經乾燥之具有含鹵素反應性基團之有機聚合物溶解於溶劑中且與鹼金屬化合物反應時，形成具有碳陽離子之中間物。此中間物及後續反應隨後藉由使具有碳陽離子之中間物與乙酸或含乙酸根基團之類似酸反應以形成脫鹵素有機聚合物。

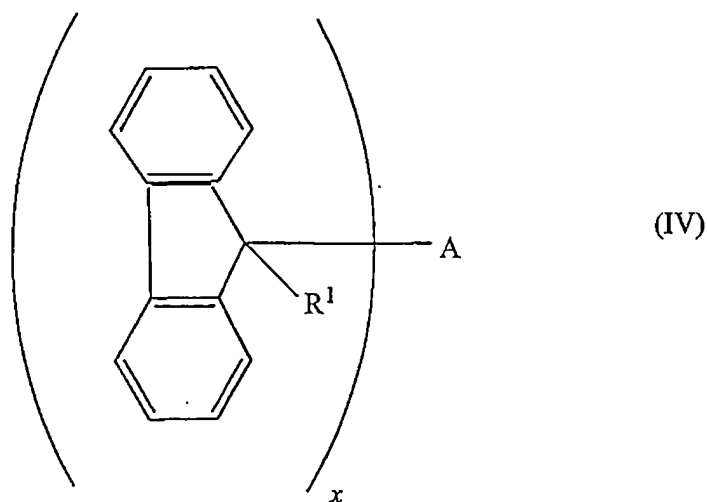
【0132】 使用聚伸芳基聚合物（其中含鹵素反應性基團為二苯基溴）進行此反應之一種反應流程顯示在以下反應流程 C 中，其中 R 表示以上式（III）聚合物鏈，其包括在末端之第一苯基、二苯基溴基團。



【0133】 雖然以上機制在此顯示較佳脫鹵素方法，但亦可使用在本發明範疇內用於自該等有機聚合物移除鹵素之其他反應及方法。參見例如 J. Moon 等人，「Hydrogenolysis of Aryl Halides by Hydrogen Gas and Hydrogen Transfer over Palladium-Supported Catalysts」，第 3 卷，第 6 期，Comptes Rendus L'Académie des Sciences - Chemistry，第 465-470 頁 (2000 年 11 月)。亦可經由用格林納試劑 (Grignard reagent) 處理來進行脫鹵素。Grignard Degradation, Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, 第 1271-1272 頁 (2010 年 9 月)。

【0134】 在有機聚合物之脫鹵素之後，脫鹵素有機聚合物可引入交聯反應中且將為該反應提供增進效能。可使用任何適合之接枝、反應或類似交聯反應。交聯較佳使用如上所述之交聯化合物發生。

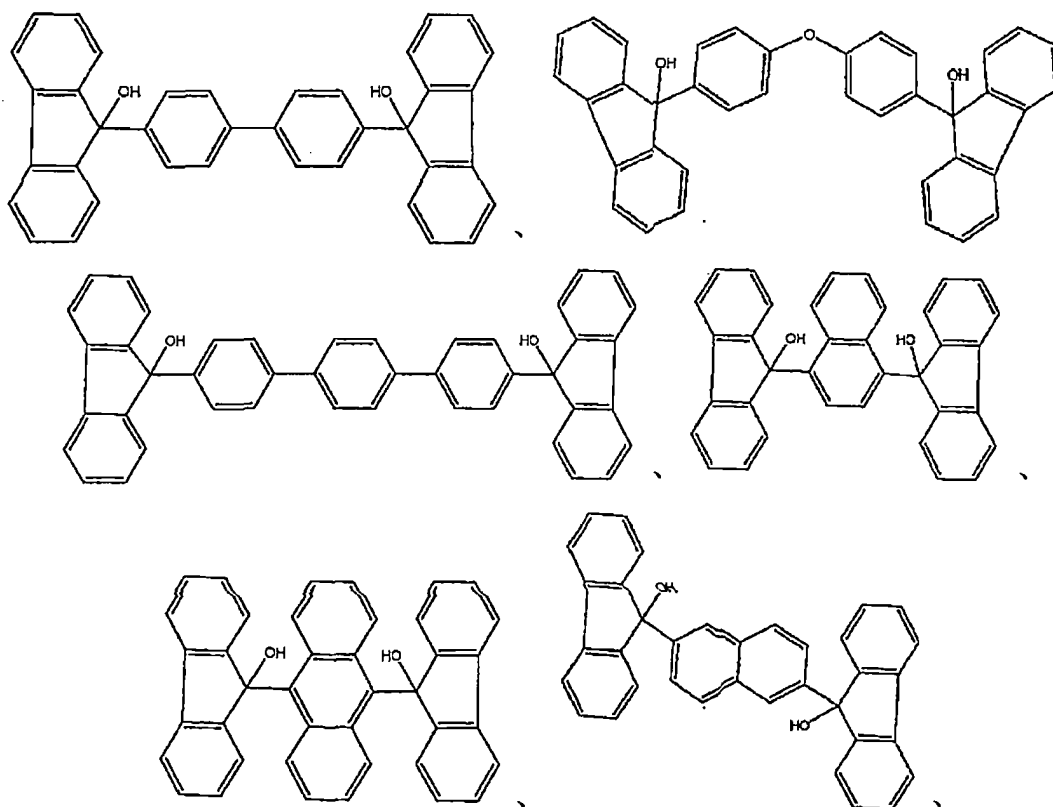
【0135】 因此，可形成包括脫鹵素有機聚合物及交聯化合物之有機聚合物組成物。可使用將自脫鹵素有機聚合物產生交聯有機聚合物之任何適合交聯化合物。作為一個該系統之實例，在主鏈中具有芳族基團之脫鹵素有機聚合物可使用交聯化合物進行交聯，該交聯化合物較佳為具有以上所指出之根據式 (IV) 之結構的交聯化合物：

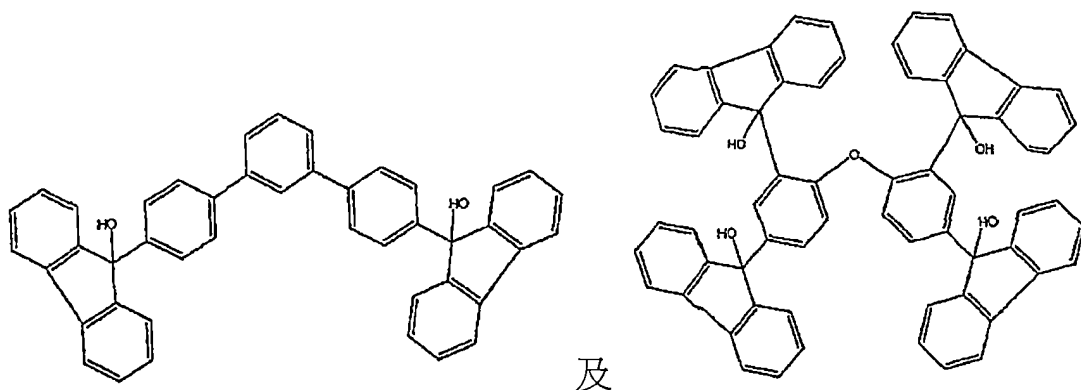


其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分，R¹ 係選自由氫氧化物 (-OH)、胺 (-NH₂)、鹵化物、醚、酯或醯胺組成之群，且 x 為約 2.0 至約 6.0。

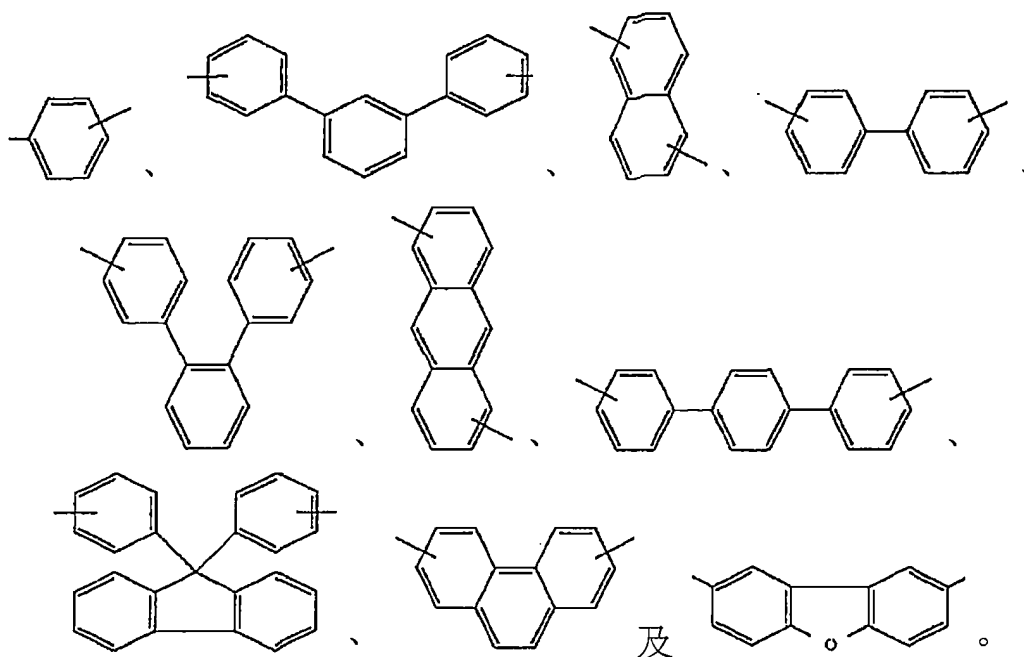
【0136】 一或多種交聯化合物係存在於交聯組成物中且可與該等組成物中之脫鹵素有機聚合物合併。

【0137】 以上交聯化合物上之芳烴部分 A 提供用於形成更複雜交聯化合物結構之交聯位點，包括例如（但不限於）：

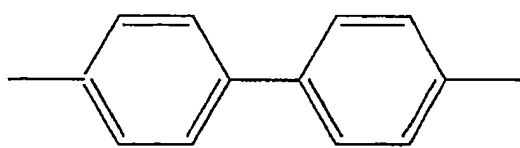




可改變芳烴部分 A 以具有不同結構，包括（但不限於）以下各項：



【0138】 此外，芳烴部分 A 最佳為 4,4'-聯苯之雙基或



必要時，亦可使用一或多種官能基使芳烴部分 A 官能化，該等官能基諸如且不限於硫酸酯、磷酸酯、羥基、羰基、酯、鹵化物或巰基。如上所指出，可形成交聯化合物。

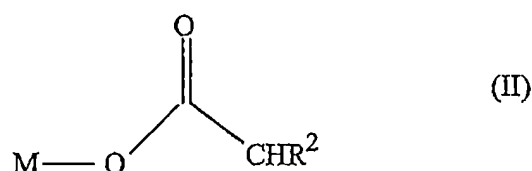
【0139】 交聯組成物及有機聚合物組成物亦含有一或多種交聯反應添加劑作為速率控制化合物，亦即抑制劑。

【0140】 交聯反應添加劑較佳為以上所指出之有機酸及/或乙酸鹽

化合物且應能夠與交聯化合物反應以形成呈寡聚形式之反應性中間物。該等反應性中間物寡聚物應能夠對脫鹵素有機聚合物進行交聯以具有所需作用。

【0141】 交聯反應添加劑包括有機酸及/或乙酸鹽化合物，其可促進交聯化合物之寡聚。在一個具體實例中，寡聚可藉由使用一或多種有機酸催化進行，包括冰乙酸、乙酸、甲酸、乳酸、檸檬酸、草酸、尿酸、苯甲酸及類似化合物。使用交聯化合物中之一者之寡聚反應顯示在上文中。

【0142】 在其他具體實例中，亦可使用諸如具有根據式(II)之結構之彼等無機乙酸鹽化合物替代有機酸或與有機酸組合使用：



其中 M 為第 I 族或第 II 族金屬。式(II)中之 R^2 較佳可為烷基、芳基或芳烷基。舉例而言， R^2 可為具有 1 至約 30 個碳原子，較佳約 1 至約 15 個碳原子之烴基，包括以下各項之正鏈及異構形式：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基及其類似基團。 R^2 亦可具有沿著烴基鏈或在其中之 0 至約 10 個酯基或醚基，且更佳約 0 至約 5 個該等基團。適合之 R^2 芳基及芳烷基包括彼等基於苯基、萘基及類似基團，其在具有 0 至約 5 個碳原子之芳基結構上可各自包括視情況選用之低碳烷基。必要時， R^2 可在該結構上進一步包括 0 至約 5 個官能基，諸如硫酸酯、磷酸酯、羥基、羰基、酯、鹵化物、巰基及/或鉀。

【0143】 交聯化合物與乙酸鹽化合物之寡聚可提供如與在添加有

機酸時達成之相同的所得寡聚交聯組成物。交聯反應添加劑可為水合乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸銣、乙酸銻、乙酸鈉、乙酸鉍、乙酸鎂、乙酸鈣、乙酸鋇、乙酸鋇及/或乙酸鐳及其鹽及衍生物。更佳地，交聯反應添加劑為水合乙酸鋰、乙酸鈉及/或乙酸鉀及該等化合物之鹽及衍生物。使用交聯化合物中之一者之寡聚反應顯示在上文中。

【0144】 為達成最佳結果，交聯組成物所具有之交聯化合物與交聯反應添加劑之重量百分比比率較佳為約 10:1 至約 10,000:1，且更佳約 20:1 至約 1000:1。在製造交聯組成物中，在一個具體實例中，在添加脫鹵素有機聚合物之前合併該等組分以製造根據本發明之有機聚合物組成物。或者，其可均同時合併。

【0145】 以交聯組成物之重量計，交聯組成物中交聯化合物之量較佳為約 70 wt%至約 98 wt%，更佳約 80 wt%至約 98 wt%，且最佳約 85 wt%至約 98 wt%。交聯組成物中交聯反應添加劑之量較佳為約 2 wt%至約 30 wt%，更佳約 2 wt%至約 20 wt%，且最佳約 2 wt%至約 15 wt%。

【0146】 為達成最佳結果，有機聚合物組成物所具有之脫鹵素有機聚合物與交聯化合物及交聯反應添加劑之組合重量之重量百分比比率較佳為約 1:1 至約 100:1，且更佳約 3:1 至約 10:1。

【0147】 在製造有機聚合物組成物中，較佳在添加脫鹵素有機聚合物之前合併交聯化合物及交聯反應添加劑組分來製造有機聚合物組成物。或者，其可均同時合併。

【0148】 以包括交聯化合物、交聯反應添加劑及脫鹵素有機聚合物之未填充有機組成物之總重量計，有機聚合物組成物中交聯化合物之量較

佳為約 1 wt%至約 50 wt%，更佳約 5 wt%至約 30 wt%，且最佳約 8 wt%至約 24 wt%。

【0149】 以包括交聯化合物、交聯反應添加劑及脫鹵素有機聚合物之末填充有機聚合物組成物之總重量計，有機聚合物組成物中交聯反應添加劑之量較佳為約 0.01 wt%至約 33 wt%，更佳約 0.1 wt%至約 10 wt%，且最佳約 0.2 wt%至約 2 wt%。

【0150】 以包括交聯化合物、交聯反應添加劑及脫鹵素有機聚合物之末填充有機聚合物組成物之總重量計，有機聚合物組成物中脫鹵素有機聚合物之量較佳為約 50 wt%至約 99 wt%，更佳約 70 wt%至約 95 wt%，且最佳約 75 wt%至約 90 wt%。

【0151】 有機聚合物組成物可進一步填充及/或加強且包括一或多種添加劑以改善使用該聚合物組成物形成之複合物及其他成品製品之模數、衝擊強度、尺寸穩定性、耐熱性及電學性質。如上文所述，此等添加劑可為此項技術中已知或待研發之任何適合或適用添加劑。

【0152】 在製造有機聚合物組成物中，較佳連同寡聚交聯組成物（或其經合併之組分）與脫鹵素有機聚合物合併一起或大約在此合併之同一時間將添加劑添加至組成物中來製造有機聚合物組成物，然而，提供加強纖維或其他填充劑之方式可根據併入該等材料之各種技術而定且不應認為限制本發明之範疇。以有機聚合物組成物之重量計，添加劑之量較佳為約 0.5 wt%至約 65 wt%，且更佳約 5.0 wt%至約 40 wt%。

【0153】 此外，有機聚合物組成物可進一步包含其他混配成分，包括諸如此項技術中已知或待研發之彼等穩定劑、阻燃劑、顏料、塑化劑、

界面活性劑及/或分散劑以輔助製造過程。在製造有機聚合物組成物中，較佳連同寡聚交聯組成物（或其經合併之組分）與有機聚合物合併一起或大約在此合併之同一時間將一或多種填充劑添加至有機聚合物組成物中來製造有機聚合物組成物，然而，如上所指出，提供該等材料之方式可根據各種技術而定且不應認為限制本發明之範疇。以有機聚合物組成物之重量計，可合併至有機聚合物組成物中之混配成分（若使用）之量總計較佳為約 5 wt% 至約 60 wt% 之該等成分，更佳約 10 wt% 至約 40 wt%，且最佳約 30 wt% 至約 40 wt%。

【0154】 在根據本發明之交聯方法之具體實例中，在例如藉由製造提供如本文所述之交聯組成物之後，加熱該交聯組成物以誘導如在實施例 1 至 4 中及如上所指出之交聯化合物之寡聚。

【0155】 在該方法之一個具體實例中，寡聚藉由酸催化發生。當採用有機酸作為交聯添加劑時使用酸催化。式 (IV) 交聯化合物之 R^1 官能基自化合物之剩餘部分解離以提供碳陽離子，其隨後可經歷有機聚合物之夫里得-誇夫特烷基化，引起鍵形成。在本發明方法之另一具體實例中，交聯化合物之寡聚可藉由摻雜發生。藉由在約 -100°C 至約 -300°C 之低溫下物理混合組成物中之固體形式反應物，隨後使全部組成物反應以便對所得組成物進行固化及/或熱成型以形成物品來實現摻雜。

【0156】 交聯方法可進一步包含將已反應之寡聚交聯組成物添加至脫溴有機聚合物中，從而形成可交聯組成物。未改良之交聯化合物可直接添加至脫鹵素有機聚合物中且與交聯反應添加劑摻合以同時寡聚且結合至脫鹵素有機聚合物。當反應性寡聚交聯化合物與脫鹵素有機聚合物反應

時，相比於在彼無脫鹵素處理且使用如上所指出具有抑制劑添加劑之相同交聯系統或其他先前技術交聯系統之有機聚合物組成物中將出現的交聯速率，脫鹵素有機聚合物之交聯速率在固化製程中之稍後的時間中出現。結果為更容易地使用傳統成型技術之能力及受控制的更長的交聯時間來形成完全填充的模具及優良製造的熱成型產品。

【0157】 可將本發明有機聚合物組成物之粉末製成集結粒，且使該等集結粒經歷熱成型製程。有機聚合物組成物之熱成型可藉由此項技術中已知或待研發之許多不同方法來實現，包括擠出、射出成型、壓縮成型及/或射出/壓縮成型。本發明之有機聚合物組成物之集結粒可在具有冷澆道系統之包括熱注道之 Arbug® 38 噸射出成型機上射出成型。

【0158】 熱成型以形成製品可藉由此項技術中已知或待研發之任何方法實現，包括（但不限於）熱固化、藉由施加高能量固化、熱固化、加壓固化、蒸氣固化、壓力固化、電子束固化或藉由任何方法組合固化等。必要時亦可施用固化後處理。本發明之有機聚合物組成物可藉由將該組成物暴露於大於約 250°C 至約 500°C，且更佳約 350°C 至約 450°C 之溫度來固化。

【0159】 可在石油化學行業中所用井下工具及應用之製品中使用上述組成物及/或方法或使用上述組成物及/或方法來製備在石油化學行業中所用井下工具及應用之製品。特定言之，製品可為以下中之一或多者：耐酸性塗層；化學澆鑄膜；擠製膜；溶劑澆鑄膜；吹製膜；囊封產品；絕緣體；封裝；複合單元；連接器及呈 O 形環、V 形環、U 形杯、墊圈形狀之密封總成；軸承；閥座；配接器；刮垢環；人字形支撐環及管形材料。

【0160】 現將根據以下非限制性實施例進一步描述本發明：

實施例 6

【0161】 在以下實施例中，在 Q100DSC 型 TA 儀器上以 20°C/min 之加熱速率收集 DSC 資料。

【0162】 以 1800 mL 來自新開啓瓶子之 THF 及 150 g 經乾燥之具有如以上所示式 III 中所示主鏈及平均至少聯苯溴端基之聚伸芳基聚合物饋入 3 L 3 頸圓底燒瓶中。該燒瓶配備有機械攪拌器（半月形葉片）、隔膜口及具有溫度計之 Claisen 頭、氮氣入口。將燒瓶保持在氮氣下。在設置期間及在氮氣覆蓋之前幾分鐘，在環境空氣中處理材料。在室溫下攪拌反應器直至有機聚伸芳基聚合物溶解，其需要約 1 小時。使用乾冰/丙酮浴將反應器冷卻至低於-70°C。

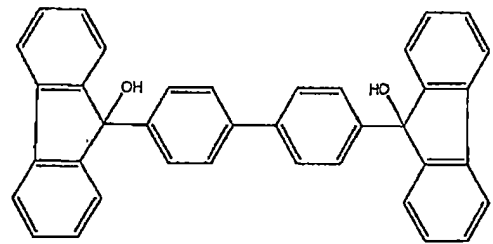
【0163】 在 500 至 800 rpm 下攪拌反應器之情況下，以使反應器溫度維持在低於-65°C 之速率經由套管添加第三丁基鋰。此需要約 15 分鐘。隨著聚合物鋰化，溶液變得更黏。在低於 70°C 下 2 小時後，添加冰乙酸以中和經鋰化之聚合物。移除冷卻浴且使反應器在無浴之情況下升溫。當溫度高於 0°C 時，在 100 至 200 rpm 下攪拌反應物同時繼續溫至室溫。在攪拌約 16 小時之後，過濾反應混合物以移除任何凝膠。藉由將濾液澆注至迅速攪拌之甲醇中使聚合物沈澱。經由真空過濾分離脫溴聚合物且在真空中在 240°C 下乾燥以移除任何吸附之甲醇。

【0164】 GPC 分析顯示，聚合物分子量在脫溴處理之後保持穩定，無由於交聯所致之大量增加或由於鏈切斷所致之減小。參見下表 4（其中 M_w 為重量平均分子量）及以下分子量分佈曲線，其顯示起始有機聚合物與脫溴聚合物之比較。

表 4

樣品	Mn	Mw	PDI
起始有機聚合物	22,600	93,200	4.1
脫溴有機聚合物	23,300	96,300	4.1

【0165】 該實施例之脫溴及起始聚合物係使用具有如下文顯示為 (D) 之結構之交聯化合物及作為交聯反應添加劑之乙酸鋰進行交聯。



(D)

【0166】 使用以上所指出之 Borchard-Daniels 方法，圖 5 之圖 A 及圖 6 之圖 B 中之以下曲線顯示藉由脫溴處理達成半衰期改善。乙酸鋰在 380℃ 之溫度下得到小於 1 分鐘至 3 分鐘之半衰期變化。使用具有脫溴聚合物之相同調配物得到約 30 分鐘之半衰期。在圖 A 中，上曲線表示用 20%以上所指出之交聯化合物及乙酸鋰作為交聯反應性添加劑作為抑制劑進行交聯之脫溴聚合物。中曲線表示用相同量以上所指出之交聯化合物且使用乙酸鋰抑制劑進行交聯之起始聚合物（無脫溴處理）。下曲線表示使用相同量以上所指出之交聯化合物但無額外乙酸鋰抑制劑進行交聯之未經處理的初始聚合物（無脫溴處理）。圖 B 包括圖 A 中所例示之此等相同的三種材料，但比較各自在 380℃ 下之半衰期。

【0167】 熟習此項技術者應瞭解，在不脫離本發明之廣義發明理念之情況下，可對上述具體實例進行改變。因此，應理解，本發明不限於所揭示之特定具體實例，但預期涵蓋所附申請專利範圍所限定之本發明精神及範疇內之修改。

【符號說明】

無



發明摘要

※ 申請案號：102138046

※ 申請日：102. 10. 22

※IPC 分類：

C07C35/38(2006.01)
C07C43/275(2006.01)
C08L71/00(2006.01)
C08G65/00(2006.01)
C08F2/38(2006.01)
C08J3/24(2006.01)

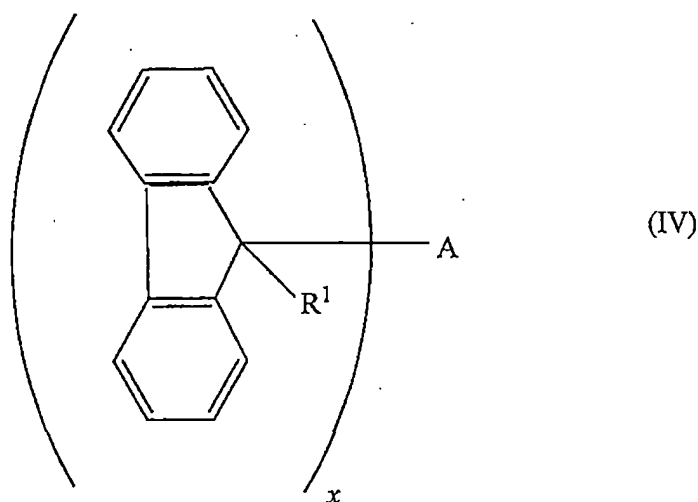
【發明名稱】(中文/英文)

交聯有機聚合物組成物及用於控制與改良交聯反應速率以增進加工性的方法

CROSS-LINKED ORGANIC POLYMER COMPOSITIONS AND METHODS FOR CONTROLLING CROSS-LINKING REACTION RATE AND OF MODIFYING SAME TO ENHANCE PROCESSABILITY

【中文】

本發明提供一種交聯組成物，其包含交聯化合物及選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑，其中該交聯化合物具有根據式(IV)之結構：

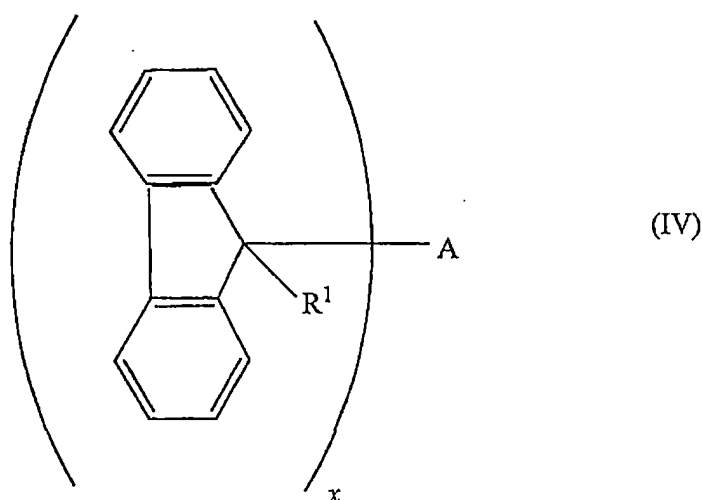


其中該交聯反應添加劑能夠與該交聯化合物反應以形成反應性寡聚物中間物，其能夠交聯有機聚合物。亦包括一種適用於形成交聯有機聚合物之有機聚合物組成物，其包含式(IV)交聯化合物、交聯反應添加劑及至

少一種有機聚合物。在一個具體實例中，該至少一種有機聚合物具有至少一個含鹵素之反應性基團且藉由與鹼金屬化合物反應而脫鹵素。亦包括用於製造該等組成物之方法以及由該等方法及有機聚合物組成物形成之製品，其中該等組成物及方法控制適用於交聯有機聚合物之交聯化合物之交聯反應速率。

【英文】

The invention includes a cross-linking composition comprising a cross-linking compound and a cross-linking reaction additive selected from an organic acid and/or an acetate compound, wherein the cross-linking compound has the structure according to formula (IV):

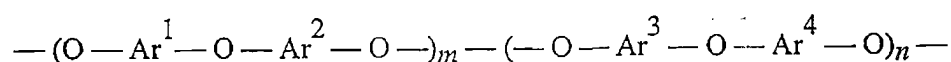


wherein the cross-linking reaction additive is capable of reacting with the cross-linking compound to form a reactive oligomer intermediate, which is capable of cross-linking an organic polymer. Also included is an organic polymer composition for use in forming a crosslinked organic polymer, comprising a cross-linking compound of Formula (IV), a cross-linking reaction additive and at

機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑之反應產物。

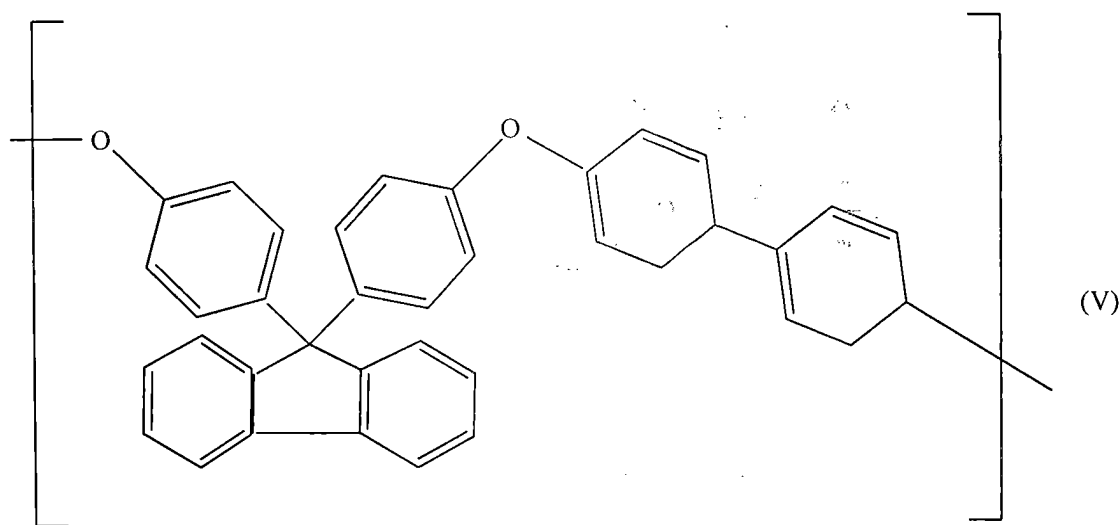
【0021】 有機聚合物較佳為選自以下之聚合物：聚(伸芳基醚)、聚砜、聚醚砜、聚醯亞胺、聚醯胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚鄰苯二甲醯胺、聚醯胺-醯亞胺、聚(苯并咪唑)及芳族聚醯胺。

【0022】 在本文中之一個具體實例中，有機聚合物亦可為一種聚合物，其為包括沿著其主鏈具有以下結構之聚合物重複單元之聚(伸芳基醚)：



其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 為相同或不同芳基， $m=0$ 至 1.0 ，且 $n=1-m$ 。

【0023】 在另一較佳具體實例中，有機聚合物為在主鏈中具有芳族基團之聚合物，較佳為聚(伸芳基醚)， m 為 1 且 n 為 0 且該聚合物具有沿著其主鏈具有式 (V) 結構之重複單元：



【0024】 在此具體實例中之交聯化合物可具有以上所指出之各種結構且芳烴部分亦可具有如上所指出之特性。

【0025】 在本發明之一個具體實例中，交聯反應添加劑為有機酸，諸如冰乙酸、甲酸及/或苯甲酸。在本發明之替代性具體實例中，交聯反應添加劑為乙酸鹽化合物，諸如以上所指出之具有根據式 (II) 之結構之彼等

物。更佳地，乙酸鹽化合物為水合乙酸鋰、乙酸鈉及/或乙酸鉀及其鹽及衍生物中之一或多者。此具體實例之組成物中之有機聚合物與交聯化合物及交聯反應添加劑之組合重量之重量百分比比率可為約 1:1 至約 100:1，且較佳為約 3:1 至約 10:1。

【0026】 有機聚合物組成物可進一步包含一或多種添加劑。較佳地，添加劑係選自以下中之一或多者：連續或不連續之長或短加強纖維，其選自碳纖維、玻璃纖維、編織玻璃纖維、編織碳纖維、芳族聚醯胺纖維、硼纖維、聚四氟乙烯（PTFE）纖維、陶瓷纖維、聚醯胺纖維中之一或多者；及/或一或多種填充劑，其選自碳黑、矽酸鹽、玻璃纖維、硫酸鈣、硼、陶瓷、聚醯胺、石棉、氟化石墨、氫氧化鋁、硫酸鋇、碳酸鈣、碳酸鎂、二氧化矽、氧化鋁、氮化鋁、硼砂（硼酸鈉）、活性碳、波來鐵（pearlite）、對苯二甲酸鋅、石墨、滑石、雲母、碳化矽鬚晶或小板、奈米填充劑、二硫化鋁、含氟聚合物填充劑、碳奈米管及富勒烯管。

【0027】 添加劑較佳包括加強纖維，其為連續或不連續之長或短纖維，亦即碳纖維、聚四氟乙烯（PTFE）纖維及/或玻璃纖維。最佳地，添加劑為加強纖維，其為連續長纖維。在較佳具體實例中，有機聚合物組成物包含約 0.5 wt% 至約 65 wt% 之添加劑在該組成物中且更佳約 5.0 wt% 至約 40 wt% 之添加劑在該組成物中。有機聚合物組成物可進一步包含穩定劑、阻燃劑、顏料、著色劑、塑化劑、界面活性劑及/或分散劑中之一或多者。

【0028】 本文亦提供一種用於控制適用於交聯有機聚合物之交聯化合物之交聯反應速率的方法。該方法包含提供交聯組成物，其包含交聯化合物及選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑，其中該交聯化

0 至約 10 個官能基，其選自硫酸酯、磷酸酯、羥基、羰基、酯、鹵化物、巯基或鉀。

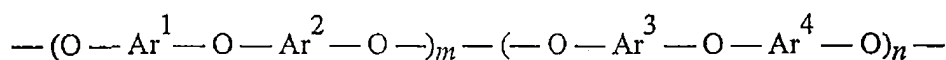
【0043】 乙酸鹽化合物較佳選自水合乙酸鋰、乙酸鈉及/或乙酸鉀及其鹽及衍生物。

【0044】 交聯化合物與交聯反應添加劑之重量百分比比率較佳可為約 10:1 至約 10,000:1，且更佳約 20:1 至約 1000:1。

【0045】 脫鹵素有機聚合物與交聯化合物及交聯反應添加劑之組合重量之重量百分比比率可為例如約 1:1 至約 100:1，且較佳為約 3:1 至約 10:1。

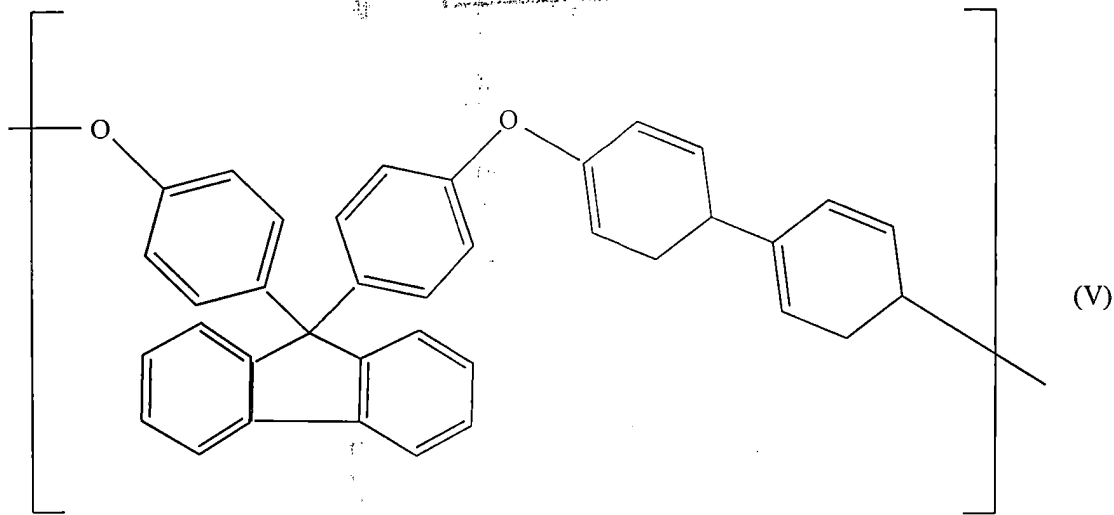
【0046】 脫鹵素有機聚合物較佳為選自以下之聚合物：聚(伸芳基醚)、聚砜、聚醚砜、聚醯亞胺、聚醯胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚鄰苯二甲醯胺、聚醯胺-醯亞胺、聚(苯并咪唑)及芳族聚醯胺。

【0047】 在本文中之一個具體實例中，脫鹵素有機聚合物亦可為一種聚合物，其為包括沿著其主鏈具有以下結構之聚合物重複單元之聚(伸芳基醚)：



其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 為相同或不同芳基， $m=0$ 至 1.0，且 $n=1-m$ 。

【0048】 在另一較佳具體實例中，脫鹵素有機聚合物為在主鏈中具有芳族基團之聚合物，較佳為聚(伸芳基醚)， m 為 1 且 n 為 0 且該聚合物具有沿著其主鏈具有式 (V) 結構之重複單元：

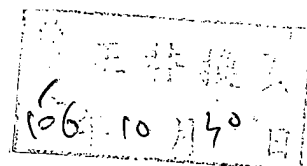


【0049】 亦可向組成物提供至少一種添加劑，且添加劑可為連續或不連續之長或短加強纖維，其選自碳纖維、玻璃纖維、編織玻璃纖維、編織碳纖維、芳族聚醯胺纖維、硼纖維、聚四氟乙烯纖維、陶瓷纖維、聚醯胺纖維；及一或多種填充劑，其選自碳黑、矽酸鹽、玻璃纖維、硫酸鈣、硼、陶瓷、聚醯胺、石棉、氟化石墨、氫氧化鋁、硫酸鋇、碳酸鈣、碳酸鎂、二氧化矽、氧化鋁、氮化鋁、硼砂（硼酸鈉）、活性碳、波來鐵、對苯二甲酸鋅、石墨、滑石、雲母、碳化矽鬚晶或小板、奈米填充劑、二硫化鋁、含氟聚合物填充劑、碳奈米管及富勒烯管。

【0050】 在一個具體實例中，添加劑包含選自由連續或不連續之長或短碳纖維、聚四氟乙烯纖維及玻璃纖維組成之群的加強纖維。若如以上所指出使用該等添加劑，則組成物較佳具有約 0.5 wt% 至約 65 wt% 之至少一種添加劑，且更佳約 5.0 wt% 至約 40 wt% 之至少一種添加劑。

【0051】 此外，組成物可進一步包含穩定劑、阻燃劑、顏料、塑化劑、界面活性劑及/或分散劑。

【0052】 在本文中之一個具體實例中，脫鹵素有機聚合物較佳藉由以下形成：使具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物與鹼金屬化合



物反應以使具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物與至少一個含鹵素反應性基團中之鹵素原子之間的鍵斷裂，從而形成具有碳陽離子之中間物。使具有碳陽離子之中間物與乙酸反應以形成脫鹵有機聚合物。在一個具體實例中，含鹵素反應性基團為含溴反應性基團。

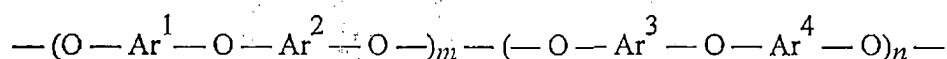
【0053】 適用於此類脫鹵素反應之鹼金屬化合物較佳為具有結構 R^3-M' 者，其中 M' 為鹼金屬且 R^3 為 H 或分支鏈或直鏈有機基團，其選自具有 1 至約 30 個碳原子之烷基、烯基、芳基及芳烷基，沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至約 10 個酯基或醚基，且其中 R^3 可經取代或未經取代。

【0054】 在本文中之一個較佳具體實例中，鹼金屬化合物可為第三丁基鋰。具有至少一個含鹵素端基（諸如含溴反應性基團）之有機聚合物較佳與鹼金屬化合物在溶劑中反應，且亦較佳在該溶劑中反應之前乾燥具有至少一個含鹵素端基之有機聚合物。

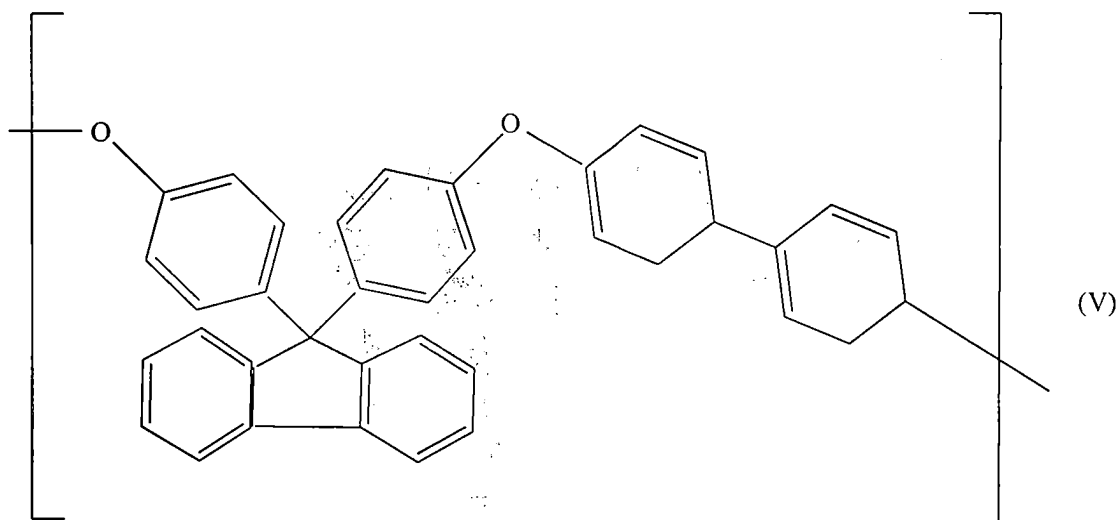
【0055】 本發明亦包括由以上所指出且在本文中進一步描述之組成物形成之成型物品。

【0056】 本發明亦包括一種在交聯反應期間控制具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物，較佳在聚合物之主鏈中具有芳族基團之有機聚合物之交聯反應速率的方法。該方法包含：(a) 使具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物與鹼金屬化合物反應以使具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物與至少一個含鹵素反應性基團中之鹵素原子之間的鍵斷裂且從而形成具有碳陽離子之中間物；(b) 使具有碳陽離子之中間物與乙酸反應以形成脫鹵有機聚合物；及 (c) 使用交聯反應對脫鹵有機聚合物進行交聯。

【0057】 至少一個含鹵素反應性基團一般為端基且有機聚合物可為以上所指出之彼等中之任一者，諸如聚(伸芳基醚)、聚砜、聚醚砜、聚醯亞胺、聚醯胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚鄰苯二甲醯胺、聚醯胺-醯亞胺、聚(苯并咪唑)及芳族聚醯胺；且較佳為在聚合物之主鏈中具有芳族基團者。在一個具體實例中，具有含鹵素反應性基團之有機聚合物為聚(伸芳基醚)，其包括沿著其主鏈具有以下結構之聚合物重複單元：

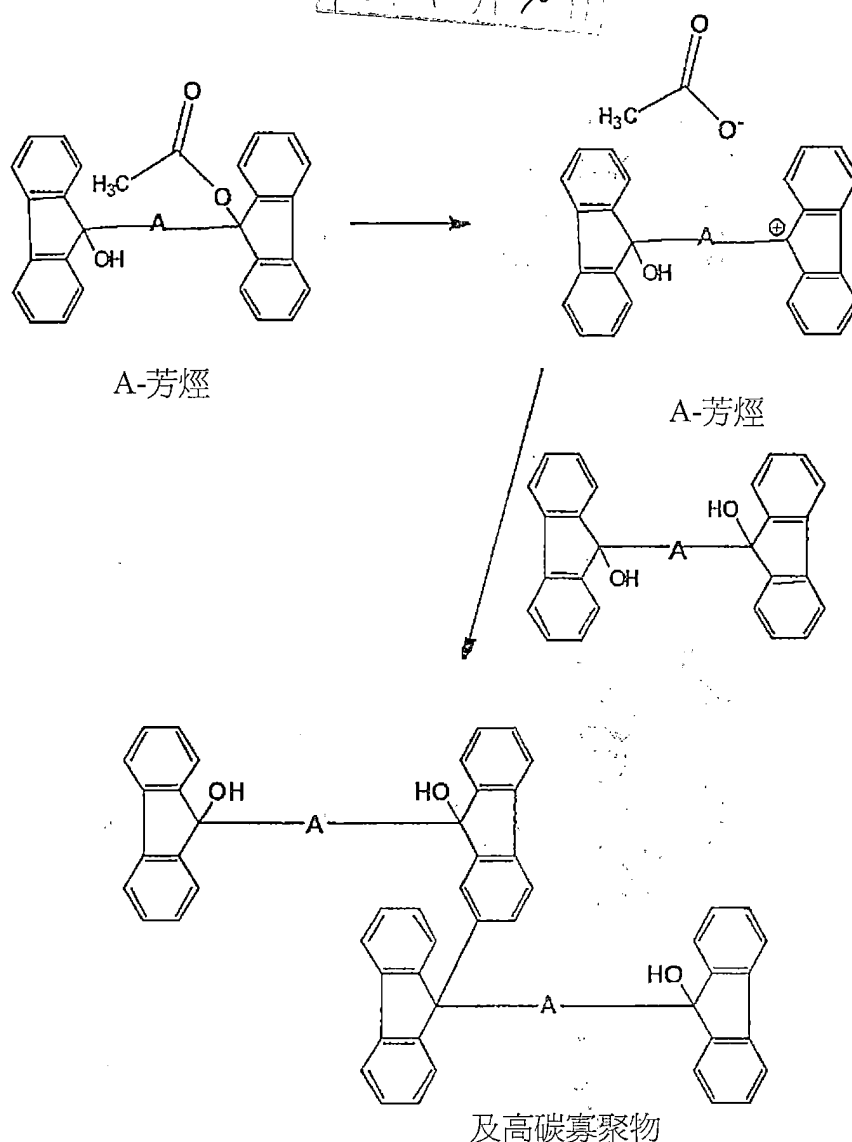


其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 為相同或不同芳基， $m=0$ 至 1.0 ，且 $n=1-m$ 。在一個具體實例中，此類有機聚合物為聚(伸芳基醚)， m 為 1 且 n 為 0 且聚合物具有沿著其主鏈具有式 (V) 結構之重複單元：



【0058】 至少一個含鹵素反應性基團較佳由 $-R^4-(X)_p$ 表示，其中 R^4 為碳或分支鏈或直鏈有機基團，其選自 1 至約 30 個碳原子之烷基、烯基、芳基及芳烷基，沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至約 10 個酯基或醚基，較佳 0 至約 5 個該等基團，且其中 R^4 可經取代或未經取代；且其中 X 為鹵素原子且 p 為 1 或 2 之整數。

【0059】 在本文中之一個具體實例中，鹼金屬化合物係選自由 R^3-M'



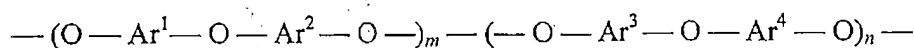
【0083】 為達成最佳結果，交聯組成物所具有之交聯化合物與交聯反應添加劑之重量百分比比率較佳為約 10:1 至約 10,000:1，且更佳約 20:1 至約 1000:1。在製造交聯組成物中，在一個具體實例中，合併該等組分，隨後添加有機聚合物以製造有機聚合物組成物。或者，其可均同時合併。

【0084】 以交聯組成物之重量計，交聯組成物中交聯化合物之量較佳為約 70 wt%至約 98 wt%，更佳約 80 wt%至約 98 wt%，且最佳約 85 wt%至約 98 wt%。交聯組成物中交聯反應添加劑之量較佳為約 2 wt%至約 30 wt%，更佳約 2 wt%至約 20 wt%，且最佳約 2 wt%至約 15 wt%。

【0085】 適用於形成交聯聚合物之有機聚合物組成物包括至少一

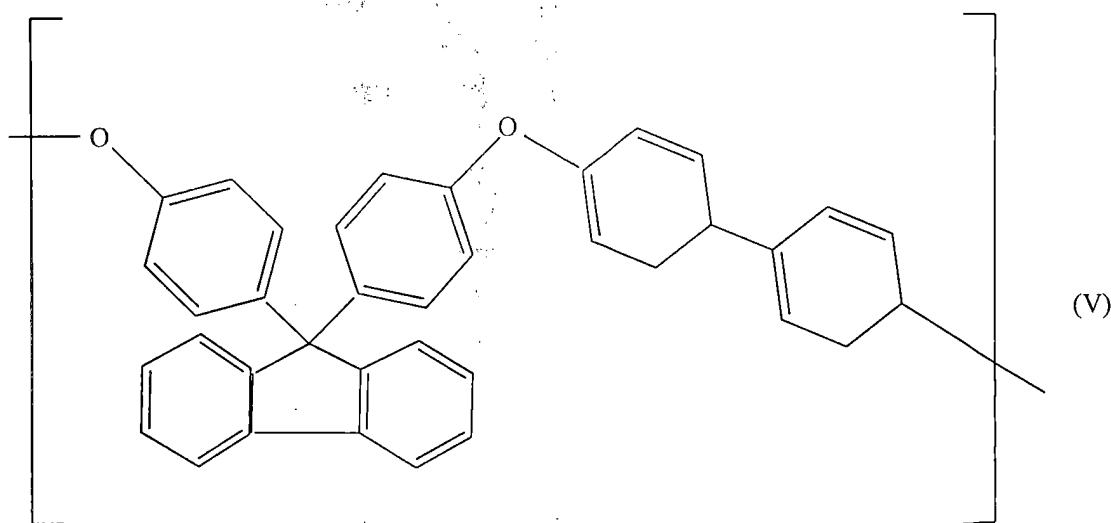
種有機聚合物。至少一種有機聚合物可為多種較高玻璃轉移溫度有機聚合物中之一者，諸如（但不限於）聚(伸芳基醚)、聚砜、聚醚砜、聚醯亞胺、聚醯胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚鄰苯二甲醯胺、聚醯胺-醯亞胺、聚(苯并咪唑)及芳族聚醯胺。該等聚合物較佳為非官能化的，因為其在化學上為惰性的且其不攜帶對其在井下工具製品或最終應用中之使用有害的任何官能基。

【0086】 更佳地，有機聚合物為聚(伸芳基醚)，其包括以下結構之聚合物重複單元：

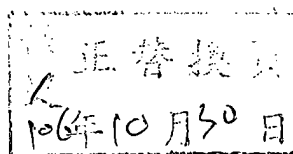


其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 為相同或不同芳基，諸如以上所列作為交聯化合物之芳烴部分之彼等基團， $m = 0$ 至 1.0 ，且 $n = 1 - m$ 。

【0087】 更佳地，有機聚合物為具有根據以上通式結構之結構的聚(伸芳基醚)，其中 n 為 0 且 m 為 1 ，其具有根據式 (V) 之重複單元且具有約 $10,000$ 至約 $30,000$ 之數目平均分子量 (M_n)：



該等有機聚合物可例如以 Ultura™ 形式自 Greene, Tweed and Co., Inc., Kulpville, Pennsylvania 商業上獲得。



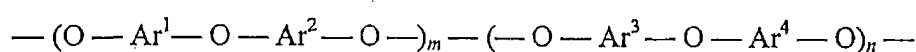
之交聯化合物之有機聚合物組成物中形成交聯（圖 1）。

【0118】 已鑑別採用一或多種交聯反應添加劑有助於提供具有高玻璃轉移溫度及高交聯密度之聚合物在與諸如式（IV）之交聯化合物合併時更穩定地固化。如上所提及，具有高達 500°C 之高熱穩定性及高交聯密度之聚合物在需要時在進一步加工之前顯示極高熔融黏度，且因此極難以進行熔融加工。若交聯速率在將組成物成型成最終物品之前為不受控制的，則製品可在熱成型之前或在熱成型期間開始過早固化或進行過於迅速，造成不完全模具填充、設備破壞及物品性質較差。因此，本發明亦係有關藉由控制或抑制使用如上所述之交聯化合物及/或交聯反應添加劑以及能夠交聯之脫鹵素有機聚合物（諸如脫溴有機聚合物）在有機聚合物中形成之交聯速率來改善。此提供一種反應，其中抑制劑（不受 X 或 HX 形成阻礙，諸如 B 或 HBr）可更有效地起作用且超過在無脫鹵素處理初始聚合物之情況下所達成者，使有機聚合物開始交聯延遲多至數分鐘，從而允許以受控制方式對所得有機聚合物結構進行迅速加工及塑形。

【0119】 在適用於形成交聯有機聚合物之本文中之有機聚合物組成物中，該組成物包括至少一種經脫鹵素之有機聚合物。可在交聯之前藉由脫鹵素處理以較佳方式受益之聚合物包括至少一種有機聚合物，其可為多種較高玻璃轉移溫度有機聚合物及/或在聚合物主鏈中具有芳族基團之有機聚合物中之一者，包括（但不限於）例如聚(伸芳基醚)、聚砜、聚醚砜、聚醯亞胺、聚醯胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚鄰苯二甲醯胺、聚醯胺-醯亞胺、聚(苯并咪唑)及芳族聚醯胺。該等聚合物較佳為非官能化的，因為其在化學上為惰性的且其不攜帶對其在井下工具製品或最終應用中之使用有害

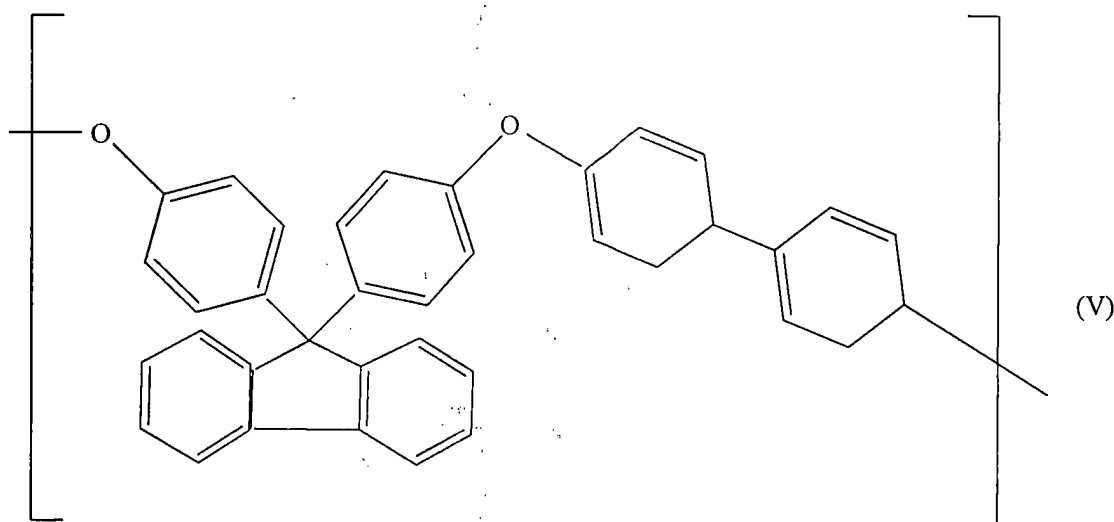
的任何官能基。該等聚合物若能夠受益於在交聯前之脫鹵素處理，則亦應具有至少一個含鹵素反應性基團。一般而言，如上文所討論，該等基團一般為可自聚合製程或其他封端反應及其類似者保留之端基。

【0120】 更佳地，在本文中之一個具體實例中，有機聚合物為聚(伸芳基醚)，諸如彼等以上所指出之在聚合物鏈之主鏈中包括具有以下結構之聚合物重複單元：



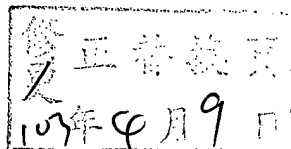
其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 為相同或不同芳基，諸如以上所列作為交聯化合物之芳烴部分之彼等基團， $m=0$ 至 1.0 ，且 $n=1-m$ 。

【0121】 更佳地，有機聚合物為具有根據以上通式結構之結構的聚(伸芳基醚)，其中 n 為 0 且 m 為 1 ，其具有根據式 (V) 之重複單元且具有約 $10,000$ 至約 $30,000$ 之數目平均分子量 (M_n)：



如上所指出，該等有機聚合物可例如以 Ultura™ 形式自 Greene, Tweed and Co., Inc., Kulpsville, Pennsylvania 商業上獲得。

【0122】 適用於如上所指出之本發明之其他適合有機聚合物諸如聚伸芳基及聚伸芳基醚，可用例如二碘聯苯單體及/或二溴聯苯單體製造。

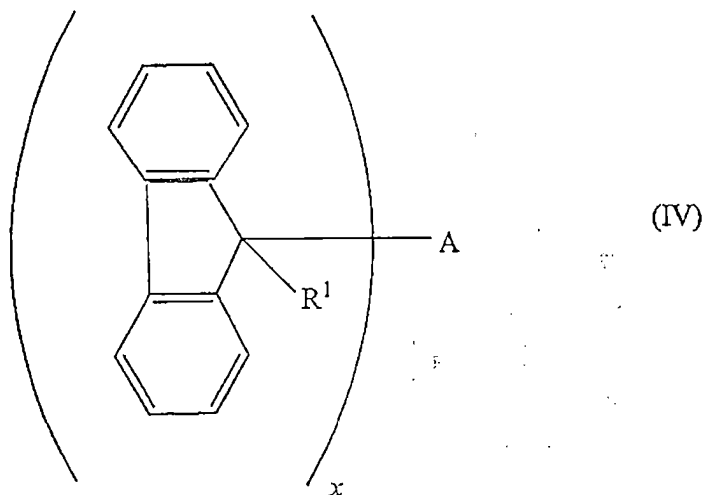


103 年 4 月 9 日修正替换页

least one organic polymer. In one embodiment, the at least one organic polymer has at least one halogen-containing reactive group and is dehalogenated by reacting with an alkali metal compound. Methods for making such compositions as well as articles of manufacture formed from such methods and organic polymer compositions, wherein the compositions and methods control the cross-linking reaction rate of a crosslinking compound for use in cross-linking an organic polymer are also included.

申請專利範圍

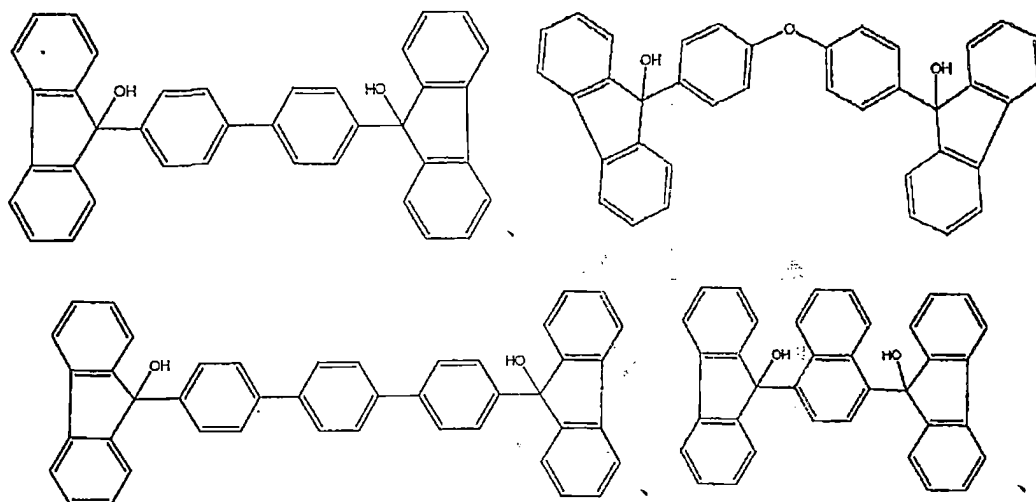
1. 一種組成物，其包含交聯化合物及選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑，其中該交聯化合物具有根據式 (IV) 之結構：

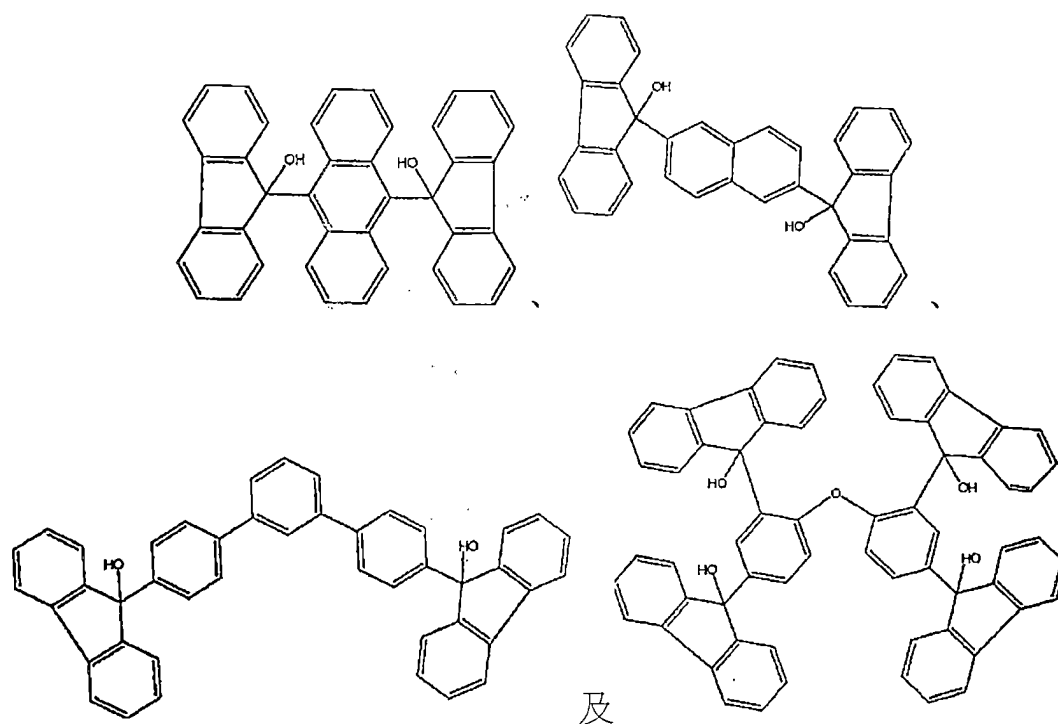


其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分，R¹ 係選自由氫氧化物 (-OH)、胺 (-NH₂)、鹵化物、醚、酯或醯胺組成之群，且 x 為約 2.0 至約 6.0，

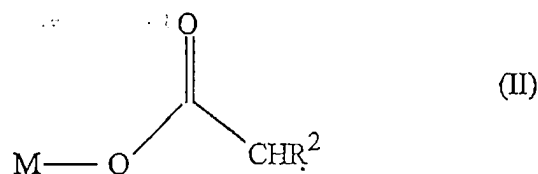
其中該交聯反應添加劑能夠與該交聯化合物反應以形成呈寡聚物形式之反應性中間物，該反應性中間物寡聚物能夠交聯有機聚合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該交聯化合物具有選自由以下組成之群之結構：





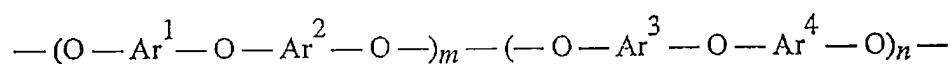
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該芳烴部分具有約 1,000 g/mol 至約 9,000 g/mol 之分子量。
4. 如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該芳烴部分具有約 2,000 g/mol 至約 7,000 g/mol 之分子量。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該交聯反應添加劑為選自冰乙酸、甲酸及/或苯甲酸之有機酸。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該交聯反應添加劑為具有根據式 (II) 之結構之乙酸鹽化合物：



其中 M 為第 I 族或第 II 族金屬；且 R² 為烷基、芳基或芳烷基，其中該烷基包含具有 1 至 30 個碳原子之烴基，其沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至 10 個酯基或醚基，且其中 R² 包含 0 至 10 個選自硫酸酯、

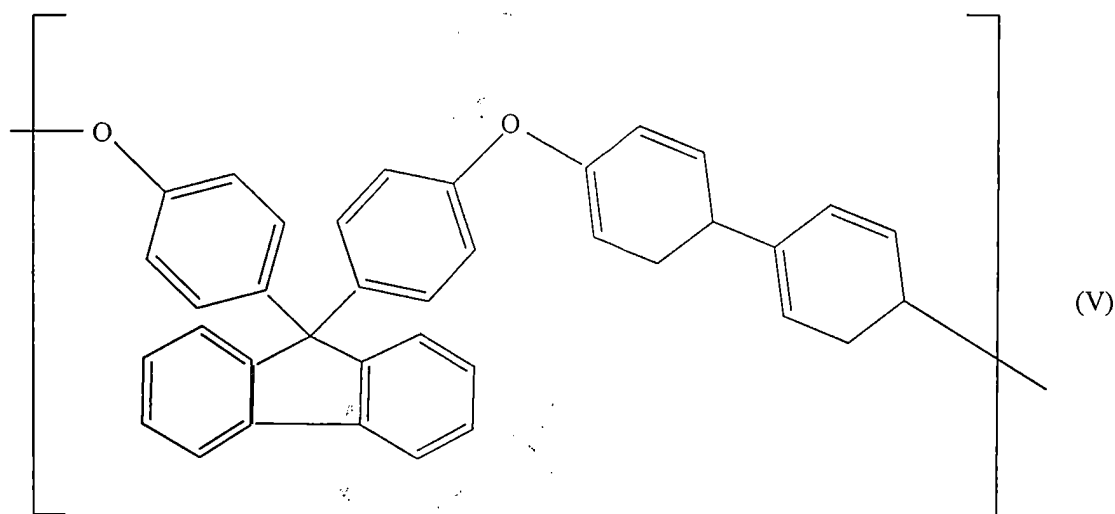
磷酸酯、羥基、羰基、酯、鹵化物、巰基或鉀之官能基。

7. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該乙酸鹽化合物係選自乙酸鋰水合乙酸鈉及/或乙酸鉀及其鹽及衍生物。
8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該交聯化合物與該交聯反應添加劑之重量百分比比率為約 10:1 至約 10,000:1。
9. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中該交聯化合物與該交聯反應添加劑之重量百分比比率為約 20:1 至約 1000:1。
10. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其進一步包含至少一種有機聚合物，其中該交聯反應添加劑能夠與該交聯化合物反應以形成呈寡聚物形式之反應性中間物，該反應性中間物寡聚物能夠交聯該有機聚合物。
11. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該有機聚合物係選自聚(伸芳基醚)、聚砜、聚醚砜、聚醯亞胺、聚醯胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚鄰苯二甲醯胺、聚醯胺-醯亞胺、聚(苯并咪唑)及芳族聚醯胺。
12. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中該有機聚合物為聚(伸芳基醚)，其包括具有以下結構之聚合物重複單元：

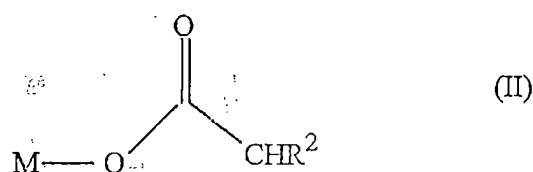


其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 為相同或不同芳基， $m=0$ 至 1.0，且 $n=1-m$ 。

13. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中該有機聚合物為聚(伸芳基醚)， m 為 1 且 n 為 0 且該聚合物含有具有式 (V) 之結構之重複單元：



14. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該交聯反應添加劑為選自冰乙酸、甲酸及/或苯甲酸之有機酸。
15. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該交聯反應添加劑為具有根據式 (II) 之結構之乙酸鹽化合物：

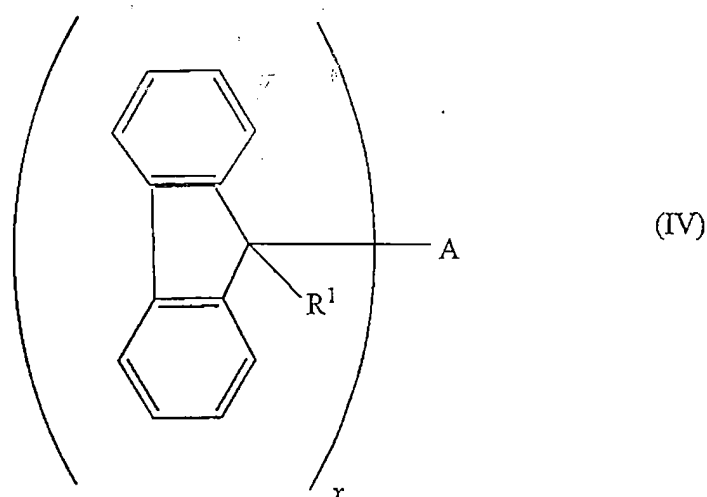


- 其中 M 為第 I 族或第 II 族金屬；且 R² 為烷基、芳基或芳烷基，其中該烷基包含具有 1 至 30 個碳原子之烴基，其沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至 10 個酯基或醚基，且其中 R² 包含 0 至 10 個選自硫酸酯、磷酸酯、羥基、羰基、酯、鹵化物、巰基或鉀之官能基。
16. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該有機聚合物與該交聯化合物及該交聯反應添加劑之組合重量之重量百分比比率為約 1:1 至約 100:1。
 17. 如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該有機聚合物與該交聯化合物及該交聯反應添加劑之組合重量之重量百分比比率為約 3:1 至約 10:1。
 18. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該組成物進一步包含至少一種

添加劑，其選自連續或不連續之長或短加強纖維，其選自碳纖維、玻璃纖維、編織玻璃纖維、編織碳纖維、芳族聚醯胺纖維、硼纖維、聚四氟乙烯纖維、陶瓷纖維、聚醯胺纖維；及一或多種填充劑，其選自碳黑、矽酸鹽、玻璃纖維、硫酸鈣、硼、陶瓷、聚醯胺、石棉、氟化石墨、氫氧化鋁、硫酸鋁、碳酸鈣、碳酸鎂、二氧化矽、氧化鋁、氮化鋁、硼砂（硼酸鈉）、活性碳、波來鐵、對苯二甲酸鋅、石墨、滑石、雲母、碳化矽鬚晶或小板、奈米填充劑、二硫化鋁、含氟聚合物、碳奈米管及富勒烯管。

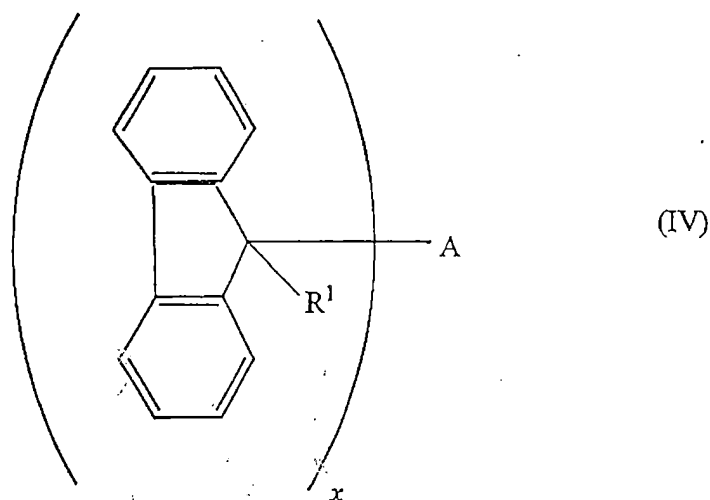
19. 如申請專利範圍第 18 項之組成物，其中該組成物包含約 0.5 wt% 至約 65 wt% 之該至少一種添加劑。
20. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該組成物進一步包含穩定劑、阻燃劑、顏料、塑化劑、界面活性劑及/或分散劑。
21. 一種成型物品，其由如申請專利範圍第 10 項之組成物形成。
22. 如申請專利範圍第 21 項之成型物品，其中該物品係使用擠出、射出成型、吹氣成型、吹製膜成型、壓縮成型或射出/壓縮成型進行成型。
23. 一種製品，其由如申請專利範圍第 10 項之組成物形成，其中該製品係選自耐酸性塗層；化學澆鑄膜；擠製膜；溶劑澆鑄膜；吹製膜；囊封產品；絕緣體；封裝；複合單元；連接器；密封總成，包括 O 形環、V 形環、U 形杯、墊圈；軸承；閥座；配接器；刮垢環；人字形支撐環；及管形材料。
24. 一種適用於形成交聯有機聚合物之有機聚合物組成物，其包含：
有機聚合物；及

反應性交聯寡聚物，其為具有式 (IV) 結構之交聯化合物：



其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分，R¹係選自由氫氧化物 (-OH)、胺 (-NH₂)、鹵化物、醚、酯或及醯胺組成之群，且 x 為約 2.0 至約 6.0；與選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑之反應產物。

25. 一種成型物品，其由如申請專利範圍第 24 項之組成物形成。
26. 一種控制適用於交聯有機聚合物之交聯化合物之交聯反應速率的方法，其包含：
 - a) 提供交聯組成物，其包含交聯化合物及選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑，其中該交聯化合物具有根據式 (IV) 之結構：



其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分， R^1 係選自由氫氧化物 (-OH)、胺 (-NH₂)、鹵化物、醚、酯或醯胺組成之群，且 x 為約 2.0 至約 6.0，其中該交聯反應添加劑能夠與該交聯化合物反應以形成呈用於交聯有機聚合物之寡聚物形式之反應性中間物；及

b) 加熱該交聯組成物以便該交聯化合物發生寡聚。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中步驟 (b) 進一步包含在熱成型之前加熱該交聯組成物。

28. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該交聯反應添加劑為有機酸，其選自冰乙酸、甲酸及/或苯甲酸；及/或乙酸鹽化合物，其選自乙酸鋰、水合乙酸鈉及/或乙酸鉀及其鹽及衍生物。

29. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其進一步包含在步驟 (a) 中以固體形式合併該交聯化合物及該交聯反應添加劑。

30. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其進一步包含在步驟 (a) 中在溶劑中合併該交聯化合物及該交聯反應添加劑及使該交聯化合物與該交聯反應添加劑反應以形成反應性寡聚交聯化合物。

31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其進一步包含

(c) 添加該反應性寡聚交聯化合物至有機聚合物中以形成可交聯組成物及

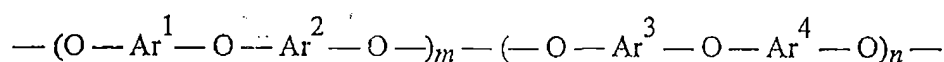
(d) 使該有機聚合物組成物交聯以形成交聯有機聚合物。

32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其進一步包含在步驟 (c) 中添加至少一種添加劑。

33. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該有機聚合物係選自聚(伸芳基

醚)、聚砜、聚醚砜、聚醯亞胺、聚醯胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚鄰苯二甲醯胺、聚醯胺-醯亞胺、聚(苯并咪唑)及/或芳族聚醯胺。

34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該有機聚合物為聚(伸芳基醚)，其包括具有以下結構之聚合物重複單元：

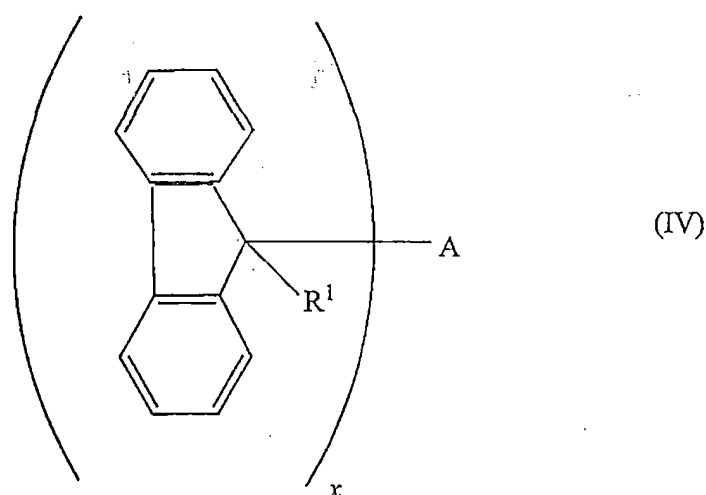


其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 為相同或不同芳基， $m=0$ 至 1.0 ， $n=1-m$ 。

35. 一種適用於形成交聯有機聚合物之有機聚合物組成物，其包含：

脫鹵素有機聚合物及

至少一種交聯化合物，其中該交聯化合物具有根據式 (IV) 之結構：



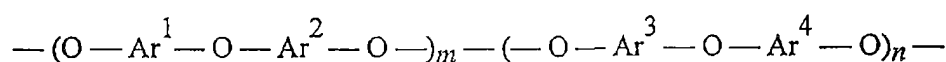
其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分， R^1 係選自由氫氧化物 (-OH)、胺 (-NH₂)、鹵化物、醚、酯或醯胺組成之群，且 x 為約 2.0 至約 6.0。

36. 如申請專利範圍第 35 項之有機聚合物組成物，其中該脫鹵素有機聚合物為脫溴有機聚合物。
37. 如申請專利範圍第 35 項之有機聚合物組成物，其進一步包含選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑，其中該交聯反應添加劑能夠與

該交聯化合物反應以形成呈寡聚物形式之反應性中間物，該反應性中間物寡聚物能夠交聯該脫鹵素有機聚合物。

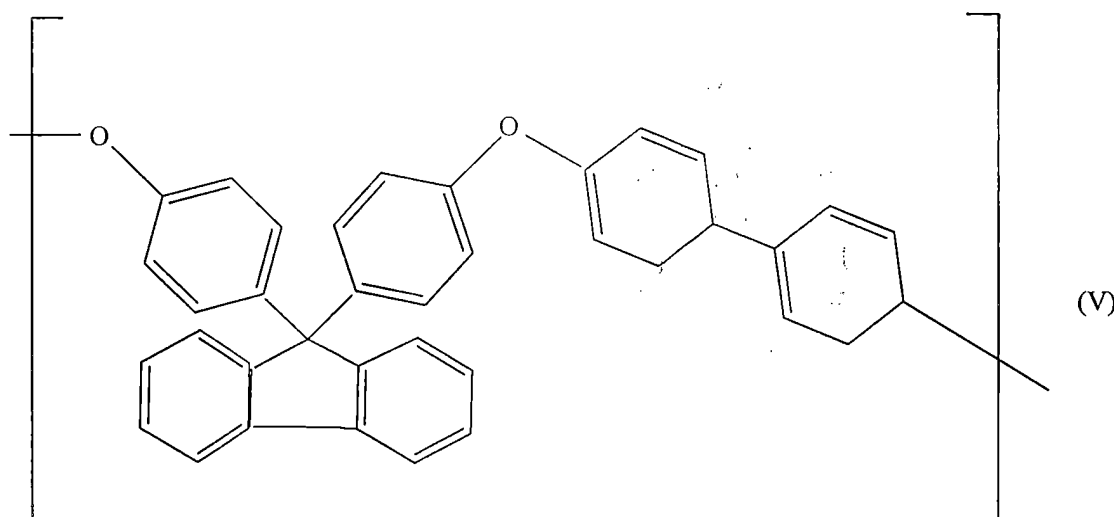
38. 如申請專利範圍第 35 項之有機聚合物組成物，其中該脫鹵素有機聚合物為選自聚(伸芳基醚)、聚砜、聚醚砜、聚醯亞胺、聚醯胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚鄰苯二甲醯胺、聚醯胺-醯亞胺、聚(苯并咪唑)及芳族聚醯胺之聚合物。

39. 如申請專利範圍第 38 項之有機聚合物組成物，其中該脫鹵素有機聚合物為聚(伸芳基醚)，在其主鏈中包括具有以下結構之聚合物重複單元：



其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 為相同或不同芳基， $m=0$ 至 1.0 ，且 $n=1-m$ 。

40. 如申請專利範圍第 39 項之有機聚合物組成物，其中該脫鹵素有機聚合物為聚(伸芳基醚)， m 為 1 且 n 為 0 且該聚合物具有沿著其主鏈具有式 (V) 結構之重複單元：



41. 如申請專利範圍第 35 項之有機聚合物組成物，其中該組成物進一步包含至少一種添加劑，其選自連續或不連續之長或短加強纖維，其選自碳

纖維、玻璃纖維、編織玻璃纖維、編織碳纖維、芳族聚醯胺纖維、硼纖維、聚四氟乙烯纖維、陶瓷纖維、聚醯胺纖維；及一或多種填充劑，其選自碳黑、矽酸鹽、玻璃纖維、硫酸鈣、硼、陶瓷、聚醯胺、石棉、氟化石墨、氫氧化鋁、硫酸鋁、碳酸鈣、碳酸鎂、二氧化矽、氧化鋁、氮化鋁、硼砂（硼酸鈉）、活性碳、波來鐵、對苯二甲酸鋅、石墨、滑石、雲母、碳化矽鬚晶或小板、奈米填充劑、二硫化鋁、含氟聚合物、碳奈米管及富勒烯管。

42. 如申請專利範圍第 35 項之有機聚合物組成物，其中該脫鹵素有機聚合物藉由以下形成：

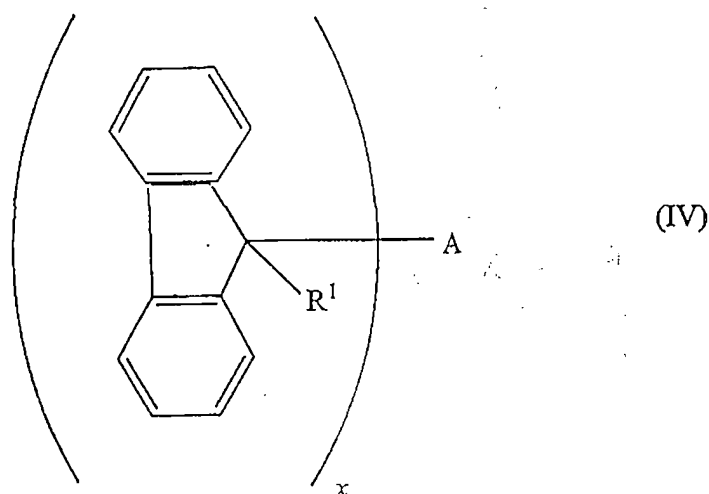
使具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物與鹼金屬化合物反應，以使具有該至少一個含鹵素反應性基團之該有機聚合物與該至少一個含鹵素反應性基團中之鹵素原子之間的鍵斷裂，及形成具有碳陽離子之中間物；及

使具有該碳陽離子之該中間物與乙酸反應，以形成該脫鹵素有機聚合物。

43. 如申請專利範圍第 42 項之有機聚合物組成物，其中該鹼金屬化合物係選自由 R^3-M' 組成之群，其中 M' 為鹼金屬且 R^3 為 H 或分支鏈或直鏈有機基團，其選自 1 至 30 個碳原子之烷基、烯基、芳基及芳烷基，沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至 10 個酯基或醚基，且其中 R^3 可經取代或未經取代。

44. 如申請專利範圍第 43 項之有機聚合物組成物，其中該鹼金屬化合物為第三丁基鋰。

45. 如申請專利範圍第 42 項之有機聚合物組成物，其中該含鹵素反應性基團為含溴反應性基團。
46. 如申請專利範圍第 42 項之有機聚合物組成物，其中該具有至少一個含鹵素端基之有機聚合物與該鹼金屬化合物在溶劑中反應且在該溶劑中反應之前乾燥該具有該至少一個含鹵素端基之有機聚合物。
47. 一種成型物品，其由如申請專利範圍第 35 項之組成物形成。
48. 一種在交聯反應期間控制具有至少一個含鹵素反應性基團之有機聚合物之交聯反應速率的方法，其包含：
 - a) 使具有至少一個含鹵素反應性基團之該有機聚合物與鹼金屬化合物反應，以使具有該至少一個含鹵素反應性基團之該有機聚合物與該至少一個含鹵素反應性基團中之鹵素原子之間的鍵斷裂，及形成具有碳陽離子之中間物；
 - b) 使具有該碳陽離子之該中間物與乙酸反應，以形成脫鹵素有機聚合物；及
 - c) 利用交聯反應使該脫鹵素有機聚合物交聯，且使該脫鹵素有機聚合物與交聯化合物反應，其中該交聯化合物具有根據式 (IV) 之結構：



其中 A 為分子量小於 10,000 g/mol 之芳烴部分， R^1 係選自由氫氧化物 (-OH)、胺 (-NH₂)、鹵化物、醚、酯或醯胺組成之群，且 x 為約 2.0 至約 6.0。

49. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中該至少一個含鹵素反應性基團為端基且具有該至少一個含鹵素反應性基團之該有機聚合物為選自以下之聚合物：聚(伸芳基醚)、聚砜、聚醚砜、聚醯亞胺、聚醯胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚鄰苯二甲醯胺、聚醯胺-醯亞胺、聚(苯并咪唑)及芳族聚醯胺。
50. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中該至少一個含鹵素反應性基團係由 $-R^4-(X)_p$ 表示，其中 R^4 為碳或分支鏈或直鏈有機基團，其選自 1 至 30 個碳原子之烷基、烯基、芳基及芳烷基，沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至 10 個酯基或醚基，且其中 R^4 可經取代或未經取代；且 X 為鹵素原子且 p 為 1 或 2 之整數。
51. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中該鹼金屬化合物係選自由 R^3-M' 組成之群，其中 M' 為鹼金屬且 R^3 為 H 或分支鏈或直鏈有機基團，其選自 1 至 30 個碳原子之烷基、烯基、芳基及芳烷基，沿著該基團之鏈或結構或在其中具有 0 至 10 個酯基或醚基，且其中 R^3 可經取代或未經取代。
52. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其中該鹼金屬化合物為第三丁基鋰。
53. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中具有該至少一個含鹵素端基之該有機聚合物與該鹼金屬化合物在溶劑中反應。
54. 如申請專利範圍第 53 項之方法，其中該溶劑能夠溶解具有該至少一個含鹵素反應性基團之該有機聚合物且不含在步驟 (a) 之反應條件下與

該含鹵素反應性基團中之該鹵素反應之官能基。

55. 如申請專利範圍第 54 項之方法，其中該溶劑係選自庚烷、己烷、四氫呋喃及二苯醚。
56. 如申請專利範圍第 53 項之方法，其中在與該鹼金屬化合物在該溶劑中反應之前乾燥具有該至少一個含鹵素端基之該有機聚合物。
57. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中步驟 (a) 在小於約-20°C 之溫度下發生。
58. 如申請專利範圍第 57 項之方法，其中步驟 (a) 在小於約-70°C 之溫度下發生持續約 2 小時之時間段。
59. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中步驟 (c) 進一步包含提供選自有機酸及/或乙酸鹽化合物之交聯反應添加劑，其中該交聯反應添加劑能夠與該交聯化合物反應以形成呈寡聚物形式之反應性中間物，該反應性中間物寡聚物能夠交聯該脫鹵素有機聚合物。
60. 如申請專利範圍第 59 項之方法，其進一步包含在步驟 (c) 之前加熱呈單獨組成物形式之該交聯化合物及該交聯反應添加劑以便該交聯化合物發生寡聚，從而形成該反應性中間物寡聚物。
61. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其進一步包含對該交聯有機聚合物進行熱成型以形成熱成型之製品。
62. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其中該製品係使用擠出、射出成型、吹氣成型、吹製膜成型、壓縮成型或射出/壓縮成型進行熱成型。
63. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其中該製品係選自耐酸性塗層；化學澆鑄膜；擠製膜；溶劑澆鑄膜；吹製膜；囊封產品；絕緣體；封裝；複

合單元；連接器；密封總成，包括 O 形環、V 形環、U 形杯、墊圈；軸承；閥座；配接器；刮垢環；人字形支撐環；及管形材料。

修正替換頁
103年4月9日

103 年 4 月 9 日修正替換頁

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無