

公告本

申請日期	86.06.12
案 號	86108141
類 別	09K 19/28

A4
C4

487729

(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(酯-醯胺)
	英 文	LIQUID CRYSTALLINE POLY(ESTER-AMIDES)
二、發明 人	姓 名	1. 艾瑞 綠瓦德 普洛茲克 2. 裘爾 大衛 希拓 3. 馬利歐 葛蘭 瓦諾
	國 籍	皆美國
三、申請人	住、居所	1. 美國德來懷州威明頓市威木路2307號 2. 美國德來懷州威明頓市佛達爾路2003號 3. 美國德來懷州郝克欣市沙格威路36號
	代 表 人 姓 名	馬瑞安·迪·麥克奈海

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：	0
大類：	
I P C分類：	

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 1996.6.24 案號： 08/668,761 , ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： , 寄存日期： , 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範疇

本發明有關一種新穎之趨熱性液晶聚(酯-醯胺)，其含有自脂族二胺所衍生之重現單元。此等聚合物可用為模塑樹脂及作為薄膜。

技術背景

趨熱性液晶聚合物("LCPs")可用於許多應用，例如於電連器、汽車零件、及難以使用各向同性聚合物模塑之複雜零件中充作模塑樹脂。亦可充作薄膜及障壁層，因其通常對許多化合物具有低滲透性。因而需要具有改良之性質及/或低成本之聚合物。

USP 5,162,484描述一種自脂族胺基酸製造之趨熱性液晶聚(酯-醯胺)。未述及本發明所描述之聚合物種類。

歐洲專利申請案372,627描述一種趨熱性液晶聚(酯-醯胺)，其係藉脂族聚醯胺及芳族羥基羧酸或芳族胺基羧酸反應而製得。未述及本發明所描述之聚合物種類。

發明簡述

本發明有關一種液晶聚(酯-醯胺)，實質上由以下重現單元所組成：

- (i) 總量100莫耳份數，10至50莫耳份數- $R^1NR^2NR^1$ -(I)，及50至90莫耳份數- OAr^1O -(II)；
- (ii) 100莫耳份數- $(O)CAr^2C(O)$ -(III)；
- (iii) 50至200莫耳份數之- $OAr^3C(O)$ -(IV)；及
- (iv) 0至100莫耳份數之- $OR^3O(O)CAr^4C(O)$ -(V)；

其中：

五、發明說明 (2)

各個 R^1 個別為氫或烷基；

R^2 為各含有 4 至 16 個碳原子之伸烷基或經取代之伸烷基；

R^3 為 $-(CH_2)_n-$ ，其中 n 為 2 至 6；且

各個 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 個別為伸芳基。

本發明亦有關一種製備液晶聚(酯-醯胺)之方法，其中至少某些重現單元係自脂族二胺所衍生，而至少某些重現單元係自芳族二醇所衍生，其中該芳族二醇係於其與脂族酸形成之酯之形式下聚合，其中改良處包括將固體脂族二胺形式之脂族二胺添加於聚合容器中，該衍生物本身為(1)可聚合，或(2)於該聚合容器中轉化成可聚合化合物。

於申請專利範圍及其他部分中，"個別"意指可完全為所示部分之一或所示部分之混合物的取代基。

發明詳述

本發明所述之化合物及重現單元具有特定如下文所定義之基團。伸芳基意指於一個或多個芳族環之不同碳原子上含有至少一個芳族碳環及兩個自由價之基團。此基團可含有一或多個芳族環，若存有一個以上之此種環，則其可經稠合，如於萘中，藉共價鍵連接，如聯苯基中，由二價基連接，如二苯基。亦可有鍵結於芳族環之惰性基團，諸如一或多個烷基。較佳伸芳基含有 6 至 20 個碳原子。

伸烷基意指於相同或不同碳原子上含有兩個自由鍵價之二價烷基。經取代之伸烷基意指該伸烷基含有不干擾聚合反應或起始物質之安定性的取代基。適當取代基包括醚及

五、發明說明 (3)

芳基。除非另有陳述，否則烷基係為其一般定義，以含有1至20個碳原子為佳。

重現單元(I)形式上係自脂族二胺衍生，重現單元(II)形式上係自芳族二醇衍生，重現單元(III)形式上係自芳族二羧酸衍生，重現單元(IV)形式上係自芳族羥基羧酸所衍生，而重現單元(V)若存在，則形式上係自由芳族二羧酸及脂族二醇所衍生之聚酯所衍生。"形式上衍生"意指該單元顯然為可自特定單體衍生之重現單元，而聚合物本身中之重現單元可或不可實際製自該單體。重現單元一般係製自該單體或其可輕易反應之衍生物(於聚合中)。

以兩個 R^1 皆為氫為佳。

輕佳 R^2 為 $-(CH_2)_m-$ ，其中 m 為4至16，及/或 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ ，更佳 R^2 為 $-(CH_2)_m-$ ，其中 m 為6，及/或 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 。

適用為 Ar^1 之基團有一或多個間伸苯基、對伸苯基、4,4'-伸聯苯基、2-甲基-1,4-伸苯基、2-氯-1,4-伸苯基、2-第三丁基-1,4-伸苯基、2-苯基-1,4-伸苯基、2,6-伸萘基、2,7-伸萘基、及1,4-伸萘基。較佳 Ar^1 基為對伸苯基及4,4'-伸聯苯基中之一或兩種。當此等基團中兩者為 Ar^1 形式時，較佳為總量100莫耳份數時，20-80為4,4'-伸聯苯基，而20-80為對伸苯基。

適用為 Ar^2 之基團為一個或多個間伸苯基、對伸苯基、4,4'-伸聯苯基、2-氯-1,4-伸苯基、2,6-伸萘基、2,7-伸萘基及1,4-伸萘基。較佳 Ar^2 基團為對伸苯基及2,6-伸萘

五、發明說明(4)

基中之一種或兩種。當此等基團中之兩種為 Ar^2 時，較佳為存有100莫耳份數總量時，30-80為2,6-伸萘基，而20-70為對伸苯基。

適用於 Ar^3 之基團為一種或多種間伸苯基、對伸苯基、4,4'-伸聯苯基、2-甲基-1,4-伸苯基、2-氯-1,4-伸苯基、2-第三丁基-1,4-伸苯基、2-苯基-1,4-伸苯基、2,6-伸萘基、2,7-伸萘基、及1,4-伸萘基。較佳 Ar^3 基團為對伸苯基及2,6-伸萘基中之一或兩種，而對伸苯基更佳。

適用為 Ar^4 之基團有一種或多種間伸苯基、對伸苯基、4,4'-伸聯苯基、及2,6-伸萘基。較佳 R^4 基團為對伸萘基及2,6-伸萘基中之一種或兩種，而對伸苯基較佳。

R^3 中之 n 為2或4為佳，而2更佳。聚合物中存有20-60莫耳份數(V)為佳。

此等聚合物可用為模塑樹脂，為薄膜形式，及於含有兩層或多層聚合物層之多層結構中充作一層。此等聚合物尤其可於薄膜或多層結構形式下使用，因其對水及氧之滲透性低。此點使其可用於包裝膜及容器中，諸如瓶器。實施例列出某些水及氧滲透值。聚合物熔點可藉著改變成份之比例而輕易改變，如實施例所示。使用其他聚合物製造摻合物或多層結構時此點尤其重要，故可配合各種聚合物之加工溫度。

本發明所描述之聚(酯-醯胺)可藉熟習此技藝者已知之方法製備，尤其可用於製備完全芳族聚酯或聚(酯-醯胺)。一種製造完全芳族聚酯或聚(酯-醯胺)之方法係使烷酯形式之

五、發明說明 (5)

單體中之所有羥基聚合，以低(高達6個碳原子，最佳為乙酸酯)烷酯為佳。聚合中之胺基可為單純胺基形式或為N-芳基烷基醯胺形式。其可就親代羥基及胺基化合物或其個別酯或醯胺形式添加，或胺基及羥基可於聚合容器中藉與適量烷基羧酸酐反應而轉化成其個別酯及醯胺，諸如乙酸酐。

當重現單元係自脂族二胺衍生時，可使用類似方法。然而，可用於此情況之大部分脂族二胺為液體，具有低熔點固體，通常較大部分用以製造諸如芳族聚酯或聚(酯-醯胺)之趨熱性液晶聚合物之單體更易揮發。除此之外，此等脂族二胺通常為毒性及/或腐蝕性，使其難以根據安全方式操作，尤其是現存製造趨熱性LCPs之工廠。因以較佳將固態(於室溫下，於50°C為佳)二胺添加於聚合容器中，其為相當不易揮發之形式，本身可輕易聚合，或於聚合反應器中輕易地轉化成可輕易聚合之形式。此處之聚合容器意指單一容器或一系列進行聚合及達成聚合所需之任何主要反應(諸如使用羧酸酐使芳族羥基酯化)之容器其中之一。

可使用之此等形式或脂族二胺衍生物包括單胺及二胺，以二胺為佳，始自可接聚合之脂族二胺及脂族羧酸(或其反應性衍生物)此等二胺之胺甲酸酯於加熱時分解成親代脂族二胺。而且，脂族二胺可於聚醯胺形式下添加，其中聚醯胺之二羧酸意指形成之LCP的一部分，諸如於重現單元(III)中。若聚合反應器中存有足量諸如乙酸酐之羧酸酐，則任何"游離"(來自胺甲酸酯)脂族二胺會轉化成二醯胺，

五、發明說明 (6)

其可參與部分聚合或脂族二胺本身可參與部分聚合。

此類聚合方法之較佳具體實例中，聚合所需之所有單體，包括任何或所有單體，諸如 HOAr^1OH 、 $\text{H(O)CAr}^2\text{C(O)H}$ 、 $\text{HOAr}^3\text{C(O)H}$ 、及聚合物 $[\text{OR}^3\text{O(O)CAr}^4\text{C(O)}]_x$ 。添加於聚合容器中，添加可輕易聚合或欲轉化成可聚合化合物之固體衍生物形式脂族二胺。若二胺非醯胺形式，則添加足以使所有羥基乙醯化之量的羧酸酐，諸如乙酸酐。添加順序不重要。反應器內容物隨後加熱以進行乙醯化，餾除副產物乙酸，再加熱（通常於較高溫度，使之進行纖合反應，製造副產物乙酸，藉蒸餾移除，隨後通常於高溫下施加真空，使聚合物達到可使用之分子量。此等加熱、蒸餾及真空步驟為聚合形成芳族聚酯所習用。

實施例所用之各種單體的縮寫如下：

"HQ" = 氫醌

"BP" = 4,4'-聯苯酚

"TPA" = 對苯二甲酸

"NPA" = 2,6-萘二羧酸

"HBA" = 4-羥基苳酸（其含有1,0001,600ppm鉀）

"HNA" = 6-羥基-2-萘酸

"HMD" = 1,6-二胺基己烷

"PET" = 聚（對苯二甲酸乙二酯）

"PEN" = 聚（2,6-萘二酸乙二酯）

熔點 (T_m) 及玻璃化溫度 (T_g) 於 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 加熱速率下藉

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (7)

ASTMD3418-82測定。Tm係於初製聚合物上測定(第一次加熱)。Tg視為轉化中點。

實施例1-9

LCP之製備

以下實施例中之LCPs係如下文所述般地製備，其中下表1提供溫度(X1)及時間(X2及X3)值，其中反應物之相對莫耳量列於下表2中。各情況下，理論產量約850g LCP。反應物於氮氛圍中置入裝有Vigreux管、冷凝器、及攪拌器(攪拌速度設定於125RPM)之反應器中。乙酸酐根據表1所列之羥基及胺基，以莫耳過量存於所有聚合中。

形成之反應混合物加熱回流。於約170℃之罐溫下開始回流。反應混合物於定溫下回流約40分鐘。於後續4小時±30分鐘內，罐溫緩緩升高至約X1，此時去除乙酸副產物。壓力於後續約X2分鐘內降低至約133帕(絕對壓力)，而攪拌速度減低至30RPM。聚合係於置入該成分後約X3小時終止。形成之產物以刮勺取出，迅速冷卻至室溫並研磨。

結果

於初製聚合物上試驗LCPs之玻璃化溫度(Tg)及熔點(Tm)。結果列於下表2中。

使用雙螺桿擠塑機藉擠塑製造薄膜，膜模一般具有0.38毫米間隙、驟冷輥、位於前膛部分之真空口、及視情況使用之150或200目篩網，具有機膛、應接器及設定於260-290℃之模溫，視聚合物而定，或於壓機中壓製產生一般

五、發明說明 (8)

0.05至0.13毫米厚之膜。於壓機中製造之膜係於250℃下於DuPont Kapton®聚醯亞胺膜間壓製。形成之膜厚視所用壓力及施加壓力之時間而定。而此等膜藉ASTM D3985試驗透氧性及/或藉ASTM F1249測定透水性，結果列於表3。

具有如同實施例3之組成但來自不同批次的聚合物於43克注模機上，使用300℃腔溫及100℃模塑溫度模塑成試驗桿。拉伸性質(藉ASTM D638測定)為斷裂強度76.5MPa，斷裂應力3.24%。撓曲性質(藉ASTM D790測定)、斷裂強度124MPa，模量6.6GPa。具有此種組成0.0059毫米厚之膜於機械(擠塑)方向之拉伸性質為斷裂強度263MPa，斷裂應力2.4%及模量14.2GPa，而於橫(與擠塑垂直)向之斷裂強度27.6MPa，斷裂應力9.0%，而模量1.2GPa。

表 1				
實例編號	於HBA中之K ⁺ ppm	X1 (°C)	X2 (MIN)	X3 (HR)
1	<20	310	115	6.8
2	<20	310	125	7.0
3	740	280	125	7.2
4	890	290	140	7.7
5	910	295	85	6.2
6	780	315	70	5.7
7	770	310	75	6.2
8	1090	280	175	9.9
9	890	280	125	8.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)

表 2 ^a											
實例編號	BP	HQ	HMD	T	NPA	HBA	HNA	PET	PEN	Tm	Tg
1.0	26.3	26.3	47.4	36.8	63.2	89.5	38.8	0.0	0.0	265	119
2.0	29.5	29.5	41.0	41.0	59.0	100.3	29.5	0.0	0.0	141 ^c , 294	126 ^c
3.0	29.4	29.4	41.2	41.2	58.8	100.0	0.0	47.1	0.0	232	103
4.0	35.5	35.5	29.0 ^b	40.0	60.0	100.0	0.0	0.0	0.0	220 ^c , 270 ^c	126
5.0	15.0	56.0	29.0	25.0	75.0	100.0	0.0	0.0	0.0	244	121
6.0	42.5	42.5	15.0	47.0	53.0	100.0	0.0	30.0	0.0	188 ^c	104
7.0	29.4	29.4	41.2	41.2	58.8	100.0	0.0	0.0	29.4	205 ^c , 232, 275	109
8.0	35.5	35.5	29.0	60.0	40.0	130.0	0.0	0.0	0.0	255	124 ^c
9.0	35.5	35.5	29.0	40.0	60.0	100.0	0.0	0.0	0.0	220	-

^a 所有用量皆為莫耳份數，而Tg及Tm為℃

^b 此為2-甲基-1,5-戊烷二胺

^c 極小或可議之轉化

表 3			
實例編號	膜製備 ^a	OPV ^b	WVTR ^c
1	C	0.073	0.069
2	C	0.049	-
3	C	0.31	0.11
4	C	0.18	-
5	P	0.10	0.12
	C	0.15	-
6	P	0.13, 0.12	-
7	C	0.28	0.083
8	C	0.11, 0.24	-
9	C	0.19	0.054

五、發明說明 (10)

^a 膜製備，C=鑄造，P=壓製

^b 於30℃，50%相對溼度下之透氧值，以於2/24小時內之cc-mil/100表示

^c 於37.8℃，100%相對溼度下之水蒸汽滲透速率，以於2/24小時內之g-mil/100表示。

實施例10

於如同實施例1-9之方法中，製得如同實施例1之組合物，不同處係添加胺甲酸酯形式之1,6-二胺基己烷，E.I. du Pont de Nemours and Company，Wilmington，DE，USA所售之DIAK[®]#1。X1為310℃，X2為62分鐘，而X3為5.8小時。形成之聚合物之T_m262℃，而T_g124℃。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 液晶聚(酯-醯胺))

本發明揭示一種趨熱性液晶聚(酯-醯胺)，其含有自脂族二胺及其他單體所衍生之重現單元，該單體諸如芳族二醇、芳族二羧酸、芳族羥基羧酸、及選擇性脂族二醇。該聚合物特別可於薄膜形式及於多層結構中之障壁層形式下使用，因其對各種化合物之滲透性相當低。

英文發明摘要 (發明之名稱： LIQUID CRYSTALLINE POLY(ESTER-AMIDES))

Disclosed herein are thermotropic liquid crystalline poly(ester-amides) containing repeat units derived from alipatic diamines and other monomers, such as aromatic diols, aromatic dicarboxylic acids, aromatic hydroxycarboxylic acids, and optionally aliphatic diols. The polymers are particularly useful as films and in multilayer structures as barrier layers because of their relatively low permeability to various compounds.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告 六 申請專利範圍

1. 一種液晶聚(酯-醯胺)，實質由以下重現單元組成：

(i) 總量 100 莫耳份數，10 至 50 莫耳份數之 $-R^1NR^2NR^1-(I)$ ，及 50 至 90 莫耳份數之 $-OAr^1O-(II)$ ；

(ii) 100 莫耳份數之 $-(O)CAr^2C(O)-(III)$ ；

(iii) 50 至 200 莫耳份數之 $-OAr^3C(O)-(IV)$ ；及

(iv) 0 至 100 莫耳份數之 $-OR^3O(O)CAr^4C(O)-(V)$ ；

其中：

各個 R^1 個別為氫或烷基；

R^2 為各含有 4 至 16 個碳原子之伸烷基或經取代之伸烷基；

R^3 為 $-(CH_2)_n-$ ，其中 n 為 2 至 6；且

各個 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 個別為伸芳基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中兩個 R^1 皆為氫。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中 R^2 為 $-(CH_2)_m-$ ，其中 m 為 4 至 16；或 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中 R^2 為 $-(CH_2)_m-$ ，其中 m 為 6；或 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中 Ar^1 為對伸苯基及 4,4'-伸聯苯基中的一種或兩種。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中該對

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

伸苯基及該 4,4'-伸聯苯基總量為 100 莫耳份數時，該對伸苯基為 20-80 莫耳份數，而 4,4'-伸聯苯基為 80-20 莫耳份數。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中 Ar^2 為對伸苯基及 2,6-伸萘基中之一種或兩種。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中該對伸苯基與該 2,6-伸萘基之總量 100 莫耳份數，該對伸苯基為 20-70 莫耳份數，而該 2,6-伸萘基為 30-80 莫耳份數。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中 Ar^3 為對伸苯基及 2,6-伸萘基中之一或兩種。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中 Ar^3 為對伸苯基。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中 Ar^4 為對伸苯基及 2,6-伸萘基中之一或兩種，而 n 為 2。
12. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中兩 R^1 皆為氫； R^2 為 $-(CH_2)_m-$ ，其中 m 為 6 或 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ ； Ar^1 為對伸苯基及 4,4'-伸聯苯基中之一種或兩種、 Ar^2 為對伸苯基及 2,6-伸萘基中之一種或兩種； Ar^3 為對伸苯基及 2,6-伸萘基中之一種或兩種；而 Ar^4 為對伸苯基、及 2,6-伸萘基中之一種或兩種，而 n 為 2。
13. 根據申請專利範圍第 12 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中 Ar^3 為對伸苯基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

14. 根據申請專利範圍第 1 項之液晶聚(酯-醯胺)，其中存有 20 至 60 莫耳份數之(V)。
15. 一種製備液晶聚(酯-醯胺)之方法，該聚(酯-醯胺)包含以下重現單元，其中至少有些係自脂族二胺衍生，而其中至少一種係自芳族二醇衍生，其中該芳族二醇係於酯形式下與脂族酸聚合，其改良處包括將固體衍生物形式之該脂族二胺添加於聚合容器中，該衍生物本身可聚合，或於該聚合容器中轉化成可聚合化合物。
16. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中該固體衍生物為胺甲酸酯或單-或二胺。
17. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中該固體衍生物係為胺甲酸酯。
18. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中該固體衍生物係為二胺。
19. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中亦添加脂族羧酸酐。
20. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中該固體衍生物係為聚醯胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

備