



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201005027 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098113669

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08L61/06 (2006.01)

C08K5/353 (2006.01)

C08K5/357 (2006.01)

C08K5/3492 (2006.01)

C08K5/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/30

德國

102008001475.3

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：歐麥斯 瑪莉安 OMEIS, MARIANNE (DE)；鮑爾 法蘭克 BAUER, FRANK

(DE)；薩維札克 凱瑟琳 SALWICZEK, KATHRIN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 36 頁

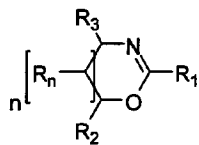
(54)名稱

含酚醛樹脂之聚合物組成物

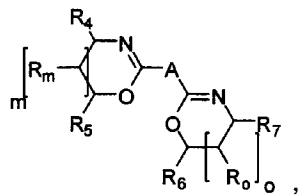
POLYMER COMPOSITION COMPRISING A PHENOLIC RESIN

(57)摘要

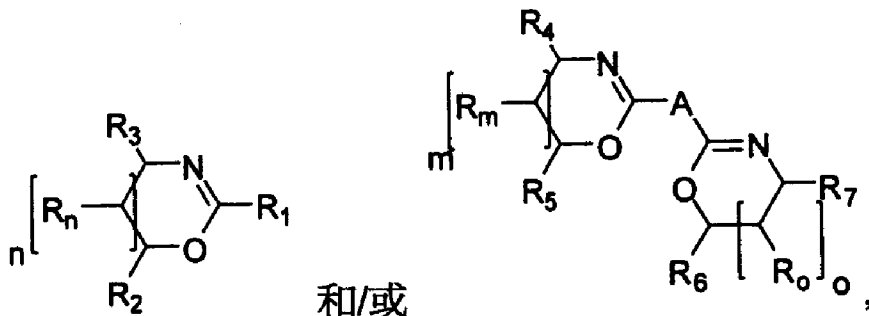
一種聚合物組成物，其特徵在於其包括含有下列之混合物 (A)



和/或



酚醛樹脂 (B) 及 HALS 形式之安定劑 (C)。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201005027 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098113669

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08L61/06 (2006.01)

C08K5/353 (2006.01)

C08K5/357 (2006.01)

C08K5/3492 (2006.01)

C08K5/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/30

德國

102008001475.3

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：歐麥斯 瑪莉安 OMEIS, MARIANNE (DE)；鮑爾 法蘭克 BAUER, FRANK

(DE)；薩維札克 凱瑟琳 SALWICZEK, KATHRIN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 36 頁

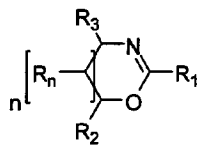
(54)名稱

含酚醛樹脂之聚合物組成物

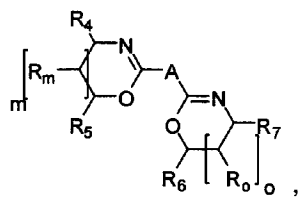
POLYMER COMPOSITION COMPRISING A PHENOLIC RESIN

(57)摘要

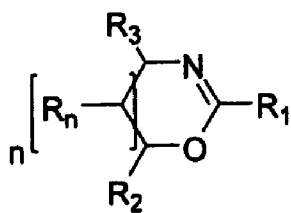
一種聚合物組成物，其特徵在於其包括含有下列之混合物 (A)



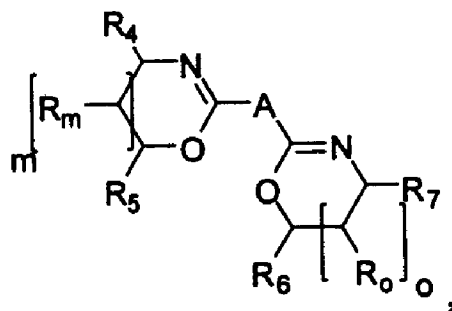
和/或



酚醛樹脂 (B) 及 HALS 形式之安定劑 (C)。



和/或



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關含酚醛樹脂之聚合物組成物。

【先前技術】

E. A. Boulter 等人於 Electrical Insulation Conference, 1997 和 Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference Proceedings, volume 22-25 (September 1997), pages 249-253 揭示經噁唑啉改質的酚醛樹脂之性質，例如，對碳纖維、玻璃纖維和金屬的黏著性、對熱氧化降解的抗性、起火時之低煙霧擴散性、低可燃性和高耐衝擊韌性。特別是由於低可燃性，這些聚合物適合於製造供航空工業用的組件。其他的應用是在電絕緣和電子部門領域。根據 E. A. Boulter，這些前驅物或預聚合物特別亦適合於注射模塑、樹脂轉注模塑 (RTM) 和預浸漬法。

經噁唑啉改質的酚醛樹脂之批次製法揭示於 Tiba 等人之 US 4,699,970。於其中，噁唑啉類與酚醛樹脂在亞磷酸鹽觸媒的存在下反應且接著固化。使用磷類化合物作為觸媒之方法揭示於 Goel 等人之 EP 0 284 880 A2。

經噁唑啉改質的酚醛樹脂之另一種批次製法揭示於 Culbertson 等人之 US 5,302,687。其中揭示之觸媒是四烷基銨鹽和四芳基銨鹽以及四烷基鎘鹽和四芳基鎘鹽，且使用烷基鹵化物作為輔觸媒。

Culbertson 等人於 US 4,806,267 同樣地揭示一種包括芳族雙噁唑啉類和雙噁嗪類的低熔點（熔點低於 100°C）混合物之製法，其中噁唑啉類或噁嗪類的結構單元係存在於一分子內。Deviney 等人於 US 5,644,006 揭示酚醛樹脂與改質的雙噁唑啉類之反應。

Culbertson 於 Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 579-626 揭示環狀亞胺醚之分步聚合反應，包含噁唑啉類與含酚的化合物之反應。此文獻亦揭示批次製法。

由雙噁唑啉類和酚醛樹脂製得的聚合物之性質揭示於文獻 Mat. Tech. 11.6:215-229。

EP 0 758 351 B1 揭示包含噁唑啉類且含有包括有機金屬化合物作為引發劑且可利用能量聚合之組成物，以及噁唑啉類的均聚物和共聚物。這些組成物可較佳包括具有二或多個酚系羥基基團之酚系化合物。

Deviney 等人於 US 5,616 659 揭示以雙噁唑啉類交聯之酚醛清漆樹脂，其中磷酸酯基團鍵結至聚合物鏈以改良聚合物的耐燃性。

為了增進熱氧化安定性，Deviney 等人於 WO 98/05699 揭示在無觸媒的情況下由酚醛樹脂與雙噁唑啉類製造聚合物之方法。為了使能量均勻地導入包括酚醛樹脂和雙噁唑啉的組成物中，將該組成物曝露於電磁場中。

【發明內容】

本發明之一目的是提供一種含有酚醛樹脂且適合於製造具有改良的熱氧化安定性之聚合物組成物。

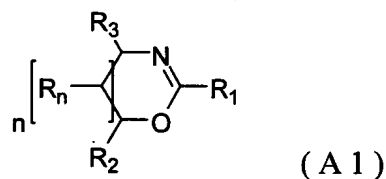
吾人驚訝地發現含有酚醛樹脂和安定劑（特別是 HALS 形式者）之聚合物組成物適合於提供反應性聚合物和具有改良的長期安定性之材料。添加 HALS 可抑制因光和熱對由本發明的聚合物組成物製成的材料之作用所造成的脆化。依此方法，可以使這些材料達到實際上穩定的拉伸伸長和裂斷伸長度。

本發明的聚合物組成物，例如，可利用擠壓機而用於製造反應性聚合物，而其可接著進一步用於製造複合材料。此外，此聚合物組成物亦可以根據先前技藝的批次製法而轉換成材料。

本發明提供一種聚合物組成物，其特徵於該聚合物組成物包括：

一 包括下列之混合物（A）：

一 或多種式（A1）所示化合物



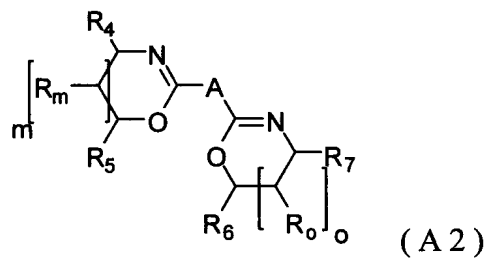
其中 $\text{R}_1 =$ 烷基或苯基基團，

R_2 、 R_3 、 $\text{R}_n =$ 氫、烷基基團，

$n = 0$ 、 1 、 2 、 3 ，

或

一 或多種式（A2）所示化合物



其中 A = 伸烷基或伸苯基，

R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_m 、 R_o = 氫、烷基基團

m 、 o = 0、1、2、3，

或一或多種式 (A1) 和 (A2) 所示化合物之混合物

其中取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_n 、 R_m 和 R_o 可相同或不同，且可經取代或未經取代，結構片段 A 可經取代或未經取代，及 m 和 o 可相同或不同，

— 至少一種酚醛樹脂 (B)，及

— 至少一種安定劑 (C)，選自 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮和/或其衍生物。

本發明的聚合物組成物較佳包含以該聚合物組成物計為至少 5 重量%之式 (A1) 和/或 (A2) 所示之未化學鍵結的化合物。“未化學鍵結的化合物”乙辭意指式 (A1) 和/或 (A2) 所示化合物未與酚醛樹脂反應且因而以游離形態存在於本發明的聚合物組成物中。

式 (A1) 和/或 (A2) 所示之未化學鍵結的化合物之比例係以下列方式測量 (例如在 1,3-伸苯基雙噁唑啉的情況)：

15 g 樣品 (聚合物組成物，例如實例 1 所得者) 置於萃取濾紙筒 (thimble) 中，並在回流的情況下以甲醇萃

取 18 小時。1 ml 此甲醇溶液與 10 ml 乙腈和 1 ml HMDS (六甲基二矽氮烷) 混合以形成衍生物，並在 100°C 下加熱 1 小時。接著利用氣相層析法進行樣品分析以測量 1,3-伸苯基雙噁唑啉的面積百分比。

爲了將面積百分比轉換成重量百分比，使用 1,3-伸苯基雙噁唑啉 (純度：99.8%) 依下列方法進行校正：

168.5 mg 1,3-伸苯基雙噁唑啉 (純度：99.8%) 與 10 ml 乙腈和 1 ml HMDS 混合，在 100°C 下加熱 1 小時，及接著同樣地利用氣相層析法進行分析。

聚合物組成物中游離的 1,3-伸苯基雙噁唑啉之含量可由經萃取的樣品和作爲標準物之經處理的樣品之面積百分比並參考所用的重量而計算得到。

式 (A1) 和 / 或 (A2) 所示之未化學鍵結的化合物於本發明之聚合物組成物中的含量較佳是以聚合物組成物計爲至少 5 重量%，更佳是 8 至 40 重量%，特別佳是 10 至 35 重量%。

本發明的聚合物組成物可以簡單的方式加工成顆粒狀材料，而其可輕易地於工業上操作，且亦具有良好的均勻度。本發明之聚合物組成物的快速固化是有利的。此聚合物組成物特別適合於製造具有高耐熱變形性、玻璃轉換溫度高於 190°C 和異常的耐衝擊性質之材料。本發明之聚合物組成物可用於製造有價值的組件，亦可用於製造高效能纖維複合材料。因此，由本發明之聚合物組成物所製得的材料展現高韌性和恢復力、改良的電性質、及非常低至沒

有反應產物的釋出，特別是相較於由先前技術的酚醛樹脂製得之材料。此外，關於國際上“火災、煙氣和毒性”(FST)的規定，這些材料具有良好的性質。

本發明之聚合物組成物的重要組份是式(A1)和(A2)化合物，其可單獨使用或以混合物的形式使用。當然，亦可能使用由不同的式(A1)或(A2)化合物構成之混合物。取代基 R_1 至 R_7 和 R_n 至 R_o 包含氫和/或烷基基團，其中該烷基基團，對本發明的目的而言，是具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈、脂族或環脂族基團。所述之烷基基團較佳是具有1至6個碳原子之直鏈脂族基團，特別是甲基、乙基、丙基、丁基基團。

本發明的聚合物組成物之混合物(A)較佳包含式(A1)和/或(A2)之化合物，其中取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_n 、 R_m 和 R_o 是氫和/或具有1至6個碳原子之未經取代的烷基基團，結構斷片A是具有1至6個碳原子之未經取代的伸烷基或未經取代的伸苯基。混合物可能包含結構式(A1)和/或(A2)中 n 、 m 、 $o = 0$ 或1之化合物。上述化合物(A1)的範例是2-乙基-2-噁唑啉。

於本發明的聚合物組成物之一較佳體系中，其包含由100重量%之一或多種式(A2)化合物(其中 m 和 o 較佳是0或1)所組成的混合物(A)。特別地，其包含具有伸苯基基團作為結構片段A之式(A2)化合物，例如1,3-伸苯基雙噁唑啉或1,4-伸苯基雙噁唑啉。本發明之聚

合物組成物可包含混合物 (A)，而其包括相同式 (A2) 中 $m \neq o$ 之化合物 (A2u)、和/或相同式 (A2) 中 $m = o$ 之化合物 (A2g)。因此，本發明之聚合物組成物可只包含，例如，只含有相同化合物中 $m = 1$ 且 $o = 0$ 之化合物 (A2g) 的混合物 (A)。上述式 (A2) 化合物之範例是 1,3-伸苯基雙噁唑啉或 1,4-伸苯基雙噁唑啉。

然而，本發明的聚合物組成物有利的是包含混合物 (A)，而其包括相同式 (A2) 中 m 和 $o = 1$ 之化合物 (A2g6) 及相同式 (A2) 中 m 和 $o = 0$ 之化合物 (A2g5) 二者。作為式 (A2g5) 化合物，本發明的聚合物組成物較佳包含 1,3-伸苯基雙噁唑啉或 1,4-伸苯基雙噁唑啉。

本發明的聚合物組成物較佳包含下列之混合物 (A)

:

10 至 90 重量%之式 (A2g6) 所示化合物，和

90 至 10 重量%之式 (A2g5) 所示化合物，

特別佳是

30 至 70 重量%之式 (A2g6) 所示化合物，和

70 至 30 重量%之式 (A2g5) 所示化合物，

更特別佳是

45 至 55 重量%之式 (A2g6) 所示化合物，和

55 至 45 重量%之式 (A2g5) 所示化合物。

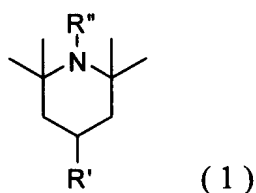
於本發明的聚合物組成物較佳包含由苯酚和醛 (特別是甲醛) 的縮合反應所得之酚醛樹脂 (B)。因此，本發明的聚合物組成物可包含選自酚醛清漆樹脂和可溶酚醛類

型的酚醛樹脂。特別佳的是包含酚醛清漆樹脂作為酚醛樹脂 (B)。所用的酚醛樹脂 (B) 較佳具有低於 0.1 重量% 之游離甲醛含量 (根據 DIN EN 120 測量)。其優點是不會散發出甲醛。

本發明的聚合物組成物較佳包含混合物 (A) 和酚醛樹脂 (B)，而混合物 (A) 對酚醛樹脂 (B) 之重量比為 99 : 1 至 1 : 99，更佳為 90 : 10 至 10 : 90，特別佳為 75 : 25 至 25 : 75，及又更特別佳為 45 : 55 至 55 : 45。

此外，本發明的聚合物組成物特別佳是包含 HALS (受阻胺光安定劑)，2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮的衍生物，作為安定劑 (C)。此具有可以改良反應性聚合物之長期安定性的優點。本發明的聚合物組成物亦可以包含不同 HALS 的混合物。

本發明的聚合物組成物較佳包含下式 (1) 所示的安定劑



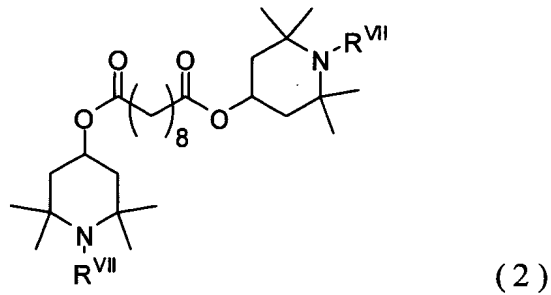
其中 R' = 烷氧基基團、、、 或 ，及

R'' = 氧自由基 (—O•)、氫、烷基或烷氧基基團、、 或 ，

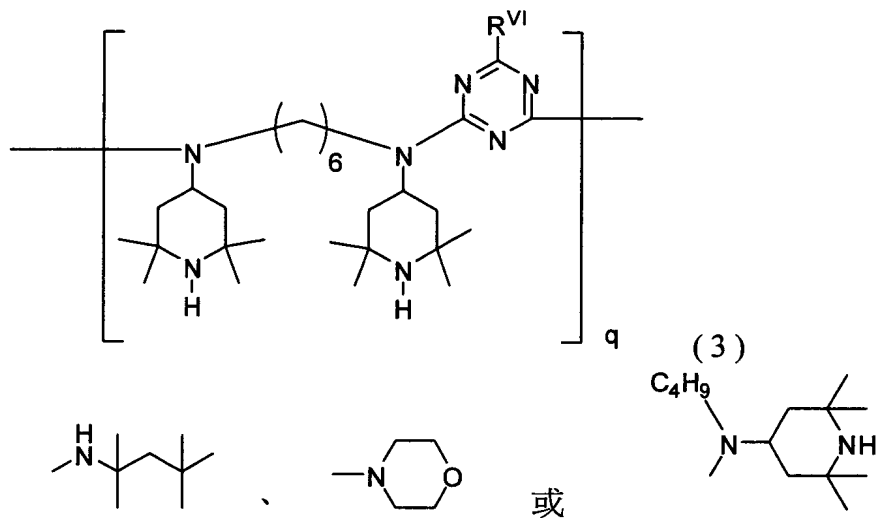
其中 R''''和 R^{IV} = 烷基基團，R^V = 雜環，及 A' =

伸烷基基團，及該烷基、烷氧基、伸烷基基團和雜環是經取代或未經取代的。

本發明的聚合物組成物特別佳包含如下式(2)至(4)所示的安定劑(C)：



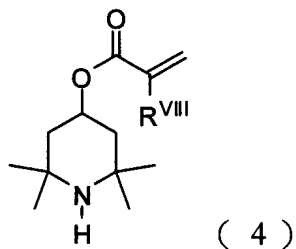
其中 R^{VII} = 氫、烷基、或烷氧基，



其中 R^{VI} =

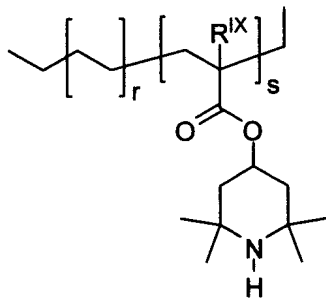
$q = 2$ 至 10 ，

或



其中 R^{VIII} = 氫或烷基。

本發明的聚合物組成物之一特別佳的體系包含聚合物結合的 HALS，例如：



(5)

其中 $R^{IX} =$ 氫或烷基，及

$r, s \geq 10$ 。

這些與聚合物結合的 HALS 是結合至聚合物或在聚合物鏈中之 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮衍生物。適合的聚合物鏈是官能化的聚烯烴，特別是以乙烯和（甲基）丙烯酸酯為底的共聚物，更特別佳的是以乙烯和甲基丙烯酸酯為底的共聚物。與聚合物結合的 HALS 之特別適合的範例揭示於 EP 0 063 544 A1，其內容併入本發明以供參考。

特別地，本發明的聚合物組成物含有以聚合物組成物計為 0.1 至 2 重量%，較佳是 0.2 至 1.5 重量%，特別佳是 0.3 至 1.2 重量%之安定劑（C）。

本發明的聚合物組成物除了組份（A）、（B）和（C）以外亦可含有路易士酸或路易士鹼。這些化合物於後續的反應中係用作為觸媒。本發明的聚合物組成物較佳包含亞磷酸三烷酯或亞磷酸三芳酯，更佳是亞磷酸三苯酯。

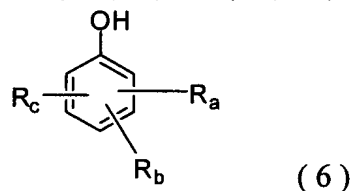
於本發明的聚合物組成物之一特殊體系中，亦可以包含鹵化物、四氟硼酸、六氟磷酸或對甲苯磺酸之四烷基鎘或四芳基鎘鹽、四烷基銨或四芳基銨鹽作為觸媒。

這些於後續的反應中用作為觸媒之化合物在本發明的聚合物組成物中的量較佳是以聚合物組成物計為 0 至 2 重

量%，較佳是 0.01 至 1 重量%，特別佳是 0.01 至 0.4 重量%。

根據本發明的聚合物組成物之用途，有利的是，本發明的聚合物組成物不含有任何觸媒。此特別適合於當本發明的聚合物組成物係用於製造在熱處理期間的重量損失應儘可能的低之材料的情況。

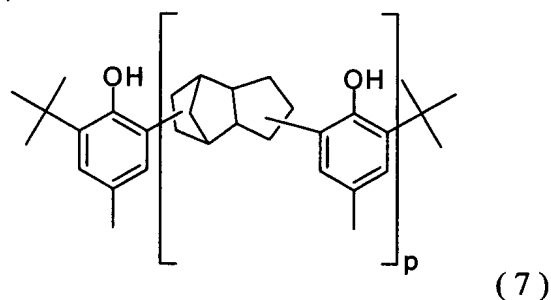
本發明的聚合物組成物可另外包含抗氧化劑，其較佳包含空間位阻的苯酚，更佳是式 (6) 所示化合物



其中 R_a 、 R_b 、 R_c = 氫、烷基、烷芳基或環烷基基團，

其中取代基 R_a 、 R_b 、 R_c 可相同或不同且可經取代或未經取代，

例如 4-甲基苯酚與二環戊二烯和丁烯之反應產物，如下式 (7) 所示：



其中 $p = 1$ 至 5 。

本發明的聚合物組成物中之抗氧化劑的用量以聚合物組成物計較佳是 0.1 至 2 重量%，較佳是 0.2 至 1.5 重量%，特別佳是 0.3 至 1.2 重量%。

有利的是，本發明之聚合物組成物包括至少一種脫氣劑。作為脫氣劑，其可包括，例如，聚矽氧烷油或聚矽氧烷改質的聚乙二醇和聚醚、消泡性聚矽氧烷或聚合物、聚醚改質的聚甲基烷基矽氧烷，例如，Byk 以下列商標名販售者：Byk[®]-A 506、Byk[®]-A 525、Byk[®]-A 530 或 Byk[®]-A 535。添加脫氣劑的優點是可顯著地減少之後所製成的材料中之氣泡的形成。本發明的聚合物組成物較佳含有以聚合物組成物計為 0.1 至 1 重量%，更佳是 0.2 至 0.8 重量%，特別佳是 0.3 至 0.7 重量%之脫氣劑。

本發明之聚合物組成物之一可能用途是，例如，發泡體的製造，因此為此目的，有利的是，本發明的聚合物組成物包括發泡劑，而不是使用脫氣劑。作為發泡劑，本發明的聚合物組成物較佳可包括有機溶劑，更佳是甲醇。這些發泡劑於本發明之聚合物組成物中的量以聚合物組成物計較佳為 0.5 至 5 重量%。

亦有利的是，本發明之聚合物組成物包括至少一種脫模劑，使得聚合物組成物於成形加工時較容易處理。本發明的聚合物組成物較佳包含選自下列的脫模劑：

- 聚矽氧烷，例如呈油類、水包油乳液、脂肪和樹脂的形態者，
- 蠟，例如含和不含官能基之天然和合成的石蠟，
- 脂肪酸的金屬皂或金屬鹽，例如硬脂酸鈣、硬脂酸鉛、硬脂酸鎂、硬脂酸鋁和/或硬脂酸鋅，
- 脂肪，

- 聚合物，例如聚乙烯醇、聚酯和聚烯烴，
- 磷酸單酯，
- 氟化烴類，及/或
- 無機脫模劑，例如石墨、滑石或雲母粉末。

作為脫模劑，本發明的聚合物組成物較佳包含內脫模劑系統，其係加至起始物中，或特別可在成形加工時累積在模塑物的表面或可使表面固化更快，使得在模壁和模塑物之間不形成結合。特別地，本發明之聚合物組成物包括得自 Acmos Chemie KG 之以下列商標名販售的脫模劑：ACMOSAL[®] 82-837、ACMOSAL[®] 82-847、ACMOSAL[®] 82-860、ACMOSAL[®] 82-866、ACMOSAL[®] 82-9018、ACMOSAL[®] 82-853。本發明的聚合物組成物中之脫模劑的用量以聚合物組成物計較佳為 0.1 至 2 重量%，非常特別佳是 0.2 至 1.5 重量%。

此外，本發明之聚合物組成物亦可包括潤濕劑，例如表面活性劑，較佳是乙氧基化的脂肪醇或硫酸月桂酯鈉，而其用量以聚合物組成物計更佳為 0.1 至 2 重量%。

此外，本發明之聚合物組成物亦可包括阻燃劑，例如鹵化有機化合物或有機磷化合物。其較佳包括有機磷化合物，特別是磷酸二苯酯甲苯酯或聚磷酸銨。阻燃劑的用量以聚合物組成物計較佳是 1 至 30 重量%，更佳是 2 至 15 重量%，特別佳是 5 至 10 重量%。其較佳包含得自 Clariant 之以下列商標名販售的阻燃劑：Exolit[®] AP，特別是 Exolit[®] 263、Exolit[®] 442、Exolit[®] 454、Exolit[®] 455

、Exolit[®] 470、Exolit[®] AP 420、Exolit[®] AP 422、Exolit[®] AP 423、Exolit[®] AP 462、Exolit[®] AP 740、Exolit[®] AP 751、Exolit[®] AP 760。

除上述的添加劑以外，本發明之聚合物組成物亦可包括其他的添加劑或粒狀組份，例如：

- 觸變劑，例如熱解矽石，較佳是 Aerosils 系列，
- 填充劑和顏料，例如二氧化鈦，
- 奈米粒子，例如層狀矽酸鹽，特別是矽酸鈉鋁鎂，例如，Rockwood 以商標名 Laponite[®] S482 販售者，
- 偶合劑，例如矽烷類，較佳是 N-環烷胺烷基烷基二烷氧基矽烷，較佳是 N-環己基胺甲基-甲基二乙氧基矽烷，Wacker Chemie AG 以商標名 Geniosil[®] XL 924 販售者，
- 塑化劑，例如二醇類，
- 低收縮添加劑（low profile additive），例如熱塑性塑料，較佳是聚乙酸乙烯酯，如 Wacker Chemie AG 以商標名 Vinnapas[®] B 60 sp 販售者，
- 增加導電性的添加劑，例如矽酸鈣，
- 光引發劑，較佳是 α -羥基酮類，更佳是 2-羥基-2-甲基-1-丙-1-酮，特別佳是 Ciba 的 Darocure[®] 1173，
- 吸光性添加劑，較佳是 2,4-雙（2,4-二甲基苯基）-6-（2-羥基-4-異辛氧基苯基）-1,3,5-三嗪類，例如 Cytec Industries Inc. 的 CYASORB[®] UV-1164L，及 / 或
- 抗靜電劑。

於另一較佳體系中，本發明的聚合物組成物另外包括反應性稀釋劑。所述之反應性稀釋劑通常包含用於降低黏度之低分子量的烯系不飽和化合物。通常，其是含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的材料，其在室溫下為液體，因此可以降低調合物的總黏度。此類產物的範例特別是丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸羥丙酯、三羥甲基丙烷甲醛單丙烯酸酯、丙烯酸四氫呋喃酯、丙烯酸苯氧乙酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、丙烯酸月桂酯，以及這些反應性稀釋劑之丙氧基化或乙氧基化的變體和/或胺基甲酸酯化的反應性稀釋劑，例如 EBECRYL[®] 1039 (Cytec) 和其他。可在自由基聚合反應的條件下進行反應之其他液體組份，例如乙烯醚或烯丙醚，亦是可行的。或者，可以使用環氧樹脂作為反應性稀釋劑。本發明所用的反應性稀釋劑較佳是 Araldit[®] LY 1135-1 A 樹脂 (購自 Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA 之環氧樹脂)。反應性稀釋劑的比例以本發明的聚合物組成物計為 0.1 至 20 重量%，較佳是 1 至 5 重量%。添加反應性稀釋劑使得以調整聚合物組成物的黏度，較佳是降低黏度。

在本發明之聚合物組成物之一特別佳的體系中，其包括至少一種脫氣劑和至少一種脫模劑。

本發明之聚合物組成物可以所有先前技藝已知的方法製備。因此，其可以批次方法根據例如 Culbertson 等人於 US 5,302,687 所述之方法而製造。

在批次方法的情況，於最簡單的情況，起始組份是於適當的反應容器中，特別是在熱的作用下，進行反應。因此，反應溫度特別是 140 至 180°C，較佳是 160 至 170°C。反應時間可自由地變化，特別是 5 至 20 分鐘，較佳是 10 至 15 分鐘。待混合的組份之添加可自由選擇，特別是酚醛樹脂 (B) 和混合物 (A) 的添加順序。

或者，本發明之聚合物組成物亦可以連續方法製備，例如於擠壓機、流動管反應器、強力捏合機、強力混合機或靜態混合機內連續製造。反應參數基本上可自由選擇；特別地，本發明之聚合物組成物於所述的設備中製造時可藉由強力混合和快速反應的方式進行，較佳是同時導入熱。強力混合和快速反應且導入熱意指起始物於上述設備中的滯留時間通常是 3 秒至 15 分鐘，較佳是 3 秒至 5 分鐘，特別佳是 5 至 180 秒。反應物較佳是在 100°C 至 275°C，較佳是 150°C 至 200°C，更特別佳是 170°C 至 190°C 之溫度下反應。然而，決定於起始物和最終產物的種類，這些滯留時間和溫度的值可亦有其他較佳範圍。

適當的話，可以接著進行連續的後續反應。隨後冷卻，較佳是快速冷卻，使得以得到最終產物。對本發明的目的而言，快速冷卻意指在少於 60 秒內溫度降低大於 50°C。熔融體是在，例如，出口溫度 120°C 經由，例如，水冷或氣冷式金屬帶而排放出。此冷卻帶的溫度較佳是 0 至 23°C，更佳是室溫。快速冷卻的優點是聚合物熔融體中的後續反應被抑制，此外因而使得粒化變成可行。

作為設備，特別適合於較佳方法且較佳使用的是擠壓機（例如單螺桿或多螺桿擠壓機（特別是雙螺桿擠壓機）、行星齒輪式擠壓機或環式擠壓機）、流動管反應器、強力捏合機、強力混合機（例如 Turrax 混合機）或靜態混合機。在本發明方法之一特殊體系中，亦可能使用多軸擠壓機，例如環式擠壓機。特別佳的是多螺桿擠壓機（特別是雙螺桿擠壓機）、及多軸擠壓機（特別是環式擠壓機）。非常特別佳的是雙螺桿擠壓機。

令人驚訝的是，在批次過程中需要高達 1 小時的反應在上述的設備（例如擠壓機或強力捏合機）中僅需要進行數秒鐘。簡單的熱應力與擠壓機的混合作用之組合足以使反應物在本發明的方法中完全反應或非常大幅地反應至所欲的程度。當混合槽是適當地配備或螺桿幾何構型是適當時，擠壓機或強力捏合機允許強力快速混合且同時進行強力的熱轉移。此外，亦可確保在縱軸方向具有均勻物流且具有非常均勻的滯留時間。此外，當裝置內各個桶或區域維持在不同的溫度時亦是有利的。

連續製造方法之其他優點除了利用擠壓機而混合良好以外，亦包括精確地稱量各組份，以及精確設定反應時間之能力。依此方式，可以得到比利用批次方法所得的聚合物組成物顯然較為簡單加工之聚合物組成物。此外，較佳之連續製造方法是經濟上吸引人的方法，因為，特別地，其為一種製法參數可精確地定義之連續製法。因此，規模放大的方法應是相對地簡單。

起始物通常以分開的進料流進料至設備內。在有多於二個進料流的情況，其亦可以混合的方式導入設備內。含羥基的不定形和/或結晶狀聚合物可以混合而形成一個進料流。亦可以於此進料流中添加觸媒和/或例如整平劑、安定劑、阻燃劑、脫氣劑或黏合劑之添加劑。所述之物流可亦被分割而依此方式按不同比例導入設備之不同位點。在此可以將濃度梯度依所欲方式設定，使反應得以完全。進料流的導入位點的順序通常是可以變化的，且進料流的導入可以及時補償。

爲了進行預反應和/或使反應完全，亦可以組合數個設備。

反應之後的冷卻，如上所述，較佳是快速進行，且可以多桶體系的方式整合至反應區域內，如同在擠壓機或 Conterna 機的情況。亦可利用：殼管設備、螺旋管、冷卻輥、氣動式傳送機、和金屬製傳送帶。

爲了轉換成最終形式，離開設備或後續反應區域之聚合物組成物，決定於黏度，可首先利用上述適當的裝置進一步冷卻至適合的溫度。之後較佳是利用碾碎輥、棒粉碎機、鏈磨機、軋片機或類似物而粒化或者粉碎至所欲的顆粒大小。

本發明另外提供本發明之聚合物組成物於製造材料上的用途，該材料特別是複合材料，特別佳是纖維複合材料。除了製造複合材料的用途以外，本發明之聚合物組成物亦可用於製造塑料。依此方法製得的塑料之玻璃轉換溫度

T_g 較佳是至少 190°C ，更佳是至少 200°C ；且這些材料較佳是不含甲醛的。

決定於使用的類型，本發明之聚合物組成物可先溶於慣用的溶劑，特別是酮類。

在上述聚合物組成物之本發明的用途中，可能使用無機補強纖維（例如玻璃纖維）、有機補強纖維（例如芳醯胺纖維或碳纖維）、金屬補強纖維或天然纖維。補強纖維可以梭織布、鋪疊布（lay-ups）、多軸鋪疊布（multiaxial lay-ups）、非織布、針織布、編織布或墊布的形態使用。

上述的聚合物組成物在本發明的用途中係用作為基質。因此，此聚合物組成物可用於，例如，製造預浸漬的半成品零件，例如片狀模塑材料（SMC）或塊狀模塑材料（BMC）。同樣地可利用預成形技術於製造本發明用途中之半成品零件。

可利用許多先前技藝已知的方法/技術使用補強材料對此聚合物組成物進行加工以製造複合材料。特別地，複合材料係利用下列技術中之一者而製造：

- 層積，包含手工層積，
- 預浸漬技術，
- 樹脂轉注模塑（RTM），
- 注射法，例如樹脂灌注模塑法（RIM）或 Seeman 複合材料樹脂灌注模塑法（SCRIMP），
- 纏繞法，

- 拉擠法，或
- 纖維鋪疊法。

此聚合物組成物於本發明的用途中可藉由導入熱（例如於烘箱內、於壓熱機內或於加壓機內、或者利用微波爐）而引起固化。

由本發明的用途所製得之複合材料可用於，特別是，航空器工業、運輸工業（例如汽車工業）、和電子工業。這些複合材料可亦用於風力發電廠、管線、或槽或加壓容器形態的容器。

聚合物組成物可亦用於製造重量輕的結構體，特別是與多層結構體之組合，而該多層結構體是例如以酚醛樹脂、聚醯亞胺、玻璃、聚胺基甲酸酯、聚醯胺或聚氯乙烯為底的蜂巢結構體或發泡體。

將聚合物組成物應用於材料可得到，特別是，具有高耐熱變形性和高玻璃轉換溫度 T_g 之組件。此聚合物組成物的高韌性和恢復力可產生改良的耐衝擊性因此亦是有利的。

聚合物組成物或由彼所形成的材料之其他領域的應用是，例如，作為研磨劑、用於耐火性產物、用於鑄造工業、作為電池分隔器、用於加壓和注射模塑、用於無機棉（特別包含由玻璃、岩石或玄武岩製成的棉（無甲醛））、用於紙浸漬、用於以玻璃或紙為基底之電絕緣用的層積物、用於製造發泡體、用於玻璃或金屬的塗覆（例如作為纜線的保護）、用於作為酚醛清漆樹脂之替代物的橡膠混合

物（充作分離相）、及其他熱固性材料（例如雙馬來醯亞胺）之共反應物。

下列實例係用於詳細說明本發明的聚合物組成物，而不是用於限制本發明於所述的體系。

【實施方式】

實例 1

使用 2 種物流。物流 1 係由 50.7 重量%酚醛樹脂（Durez[®] 33100，購自 Sumitomo-Bakelite）和 49.3 重量% 1,3-伸苯基雙噁唑啉之混合物所組成，物流 2 係由亞磷酸三苯酯所組成（以全部調合物計為 0.98 重量%亞磷酸三苯酯）。

所用的擠壓機，即雙螺桿擠壓機 DSE25 型（Brabender GmbH），包括 8 個可個別加熱和冷卻的筒狀區域。因此，筒狀區域 1 的設定溫度是 30℃，筒狀區域 2 的設定溫度是 100℃，筒狀區域 3 至 7 的設定溫度是 180℃，及筒狀區域 8 和頂端區域的設定溫度是 160 °C。利用電子加熱或水冷卻而調整溫度。螺桿的旋轉速度是 280 rpm。

以 3.00 kg/h 的量將粉末混合物形態之物流 1 進料至擠壓機的筒狀區域 1，以 29.6 g/h 的量將物流 2 進料至擠壓機的筒狀區域 3，且物流係保持在室溫。

離開擠壓機的熔融體利用冷卻帶而輸送出，並接著研磨。

對聚合物組成物的固化熔融體進行下列特性分析：

玻璃轉換溫度 T_g 之測量

玻璃轉換溫度係利用掃描式示差熱分析法 (DSC) 根據 DIN 53765 而測量，對樣品進行如下的處理：

- 由室溫加熱至 150°C 且維持 1 小時，
- 冷卻至室溫，
- 加熱至 250°C 且維持 2 小時，
- 冷卻至室溫，
- 加熱至 300°C 一無維持溫度的時間。

羥基值的測量

羥基值是氫氧化鉀以 mg 表示的量，等於乙酸在 1 g 物質的乙醯化反應中結合的量。

空白測量 (重覆測量)

10 ml 乙醯反應溶液 (乙酸酐 - 10%於四氫呋喃中) 和 30 ml 觸媒溶液 (4-N-二甲胺基吡啶 - 1%於四氫呋喃中) 置於 100 ml 錐形瓶內，利用塞子密封，並在室溫下攪拌 30 分鐘。接著加入 3 ml 水，再攪拌混合物 30 分鐘。將此混合物倒入 Titrino 燒杯中，以約 4 ml 四氫呋喃沖洗錐形瓶，繼之進行滴定 (Titrimo Basic 794，配備非水性介質用之 LL Solvotrode 6.0229.100 電極)。

樣品的羥基值測量

稱取樣品（約 1 g）至 100 ml 錐形瓶內，利用 10 ml 乙醯反應溶液且攪拌約 5 分鐘以使溶解。接著加入 30 ml 觸媒溶液，在室溫下攪拌混合物 30 分鐘。接著加入 3 ml 去離子水，並再攪拌混合物 30 分鐘。將此混合物置於 Titrino 燒杯中，以約 4 ml 四氫呋喃沖洗錐形瓶，繼之對樣品進行滴定。在所用儀器的情況，當量點是在約 200 mV，而在含酚醛樹脂樣品的情況，可能發生數個滴定終點。

羥基值的計算

$$\text{羥基值} = \left((B - A) \times C \times 56.1 \right) / W + AN$$

其中 A 為樣品滴定時 KOH 溶液（0.5 N 氫氧化鉀的乙醇溶液）的消耗量，以 ml 表示

B 為空白組之 KOH 溶液的消耗量，以 ml 表示

C 為 KOH 溶液的濃度，以 mol/l 表示

W 為樣品的重量，以 g 表示

AN 為樣品的酸值，以 mg KOH/g 表示

利用不同的測量方法測量酸值

將 1.5 至 2 g 樣品溶於 20 ml 二甲基甲醯胺（DMF），與 80 ml 異丙醇混合，接著根據 DIN EN 12634 進行滴定。

- 羥基值是 249 mg KOH/g。
 - 利用圓錐和平板式黏度計測量黏度 (DIN 53019-1)
- ，結果為 4365 mPas/160°C。

固化的聚合物組成物之定性分析：

- 玻璃轉換溫度 T_g 為 202°C (DIN 53765)。

實例 2

使用基質樹脂且組合梭織碳纖維織布 (購自 ECC, 452 型) 根據 ISO 1268 製造試樣，並根據 DIN EN ISO 14129 進行抗拉試驗。使用各種聚合物組成物作為基質樹脂：

(a) 實例 1 之聚合物組成物

(b) 酚醛樹脂

(c) 氰酸酯樹脂

(d) 環氧樹脂 (層壓樹脂 Larit[®] L 305, 購自 Lange + Ritter GmbH)

實例 1 之聚合物組成物較先前技藝 (樣品 (b) 至 (d)) 展現更高的抗拉變形強度。

實例 3：

14.05 g 1,2-伸苯基雙噁唑啉、13.66 g 酚醛樹脂 Durez[®] 33100 和 0.28 g 亞磷酸三苯酯於 Brabender 捏合槽中在 164-167°C 和 50 rpm 下混合 12 分鐘。一部份之

Brabender 捏合輸出物於試劑瓶中在油浴裡處理 4 h/250°C (使聚合物組成物固化)。接著使此材料進行等溫 TGA (DIN 51006) 分析 4 h/360°C。質量損失為 27.6%。

實例 4：

14.0 g 1,2-伸苯基雙噁唑啉、13.6 g 酚醛樹脂 Durez® 33100、0.28 g 亞磷酸三苯酯、0.07 g RALOX® LC 和 0.14 g CYASORB® UV-3346 光安定劑於 Brabender 捏合槽中在 160°C 和 50 rpm 下混合 7 分鐘。一部份之 Brabender 捏合輸出物於試劑瓶中在油浴裡處理 4 h/250°C (使聚合物組成物固化)。接著使此材料進行等溫 TGA (DIN 51006) 分析 4 h/360°C。質量損失為 24.9%。

實例 5：

添加 0.5 重量 % CYASORB® UV-3346 光安定劑和 0.25 重量 % RALOX® LC 以製造實例 1 之聚合物組成物。在 160°C 下 300 s 後測量黏度 (圓錐和平板式黏度計，根據 DIN 53019-1)，得黏度為 1808 mPas。

實例 6：

95 重量份實例 5 之聚合物組成物與 5 重量份 ARALDIT® LY 1135-1 A 樹脂混合。在 160°C 下 300 s 後測量黏度 (圓錐和平板式黏度計，根據 DIN 53019-1)，為 11942 mPas。因此可藉由添加環氧樹脂而以所欲的方法影

201005027

響加工黏度。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98113669

※申請日：98年04月24日

※IPC分類：

008261/06, (20040101)
008K 51353, (20040101)
51357, (20040101)
513492, (20040101)
5100, (20040101)

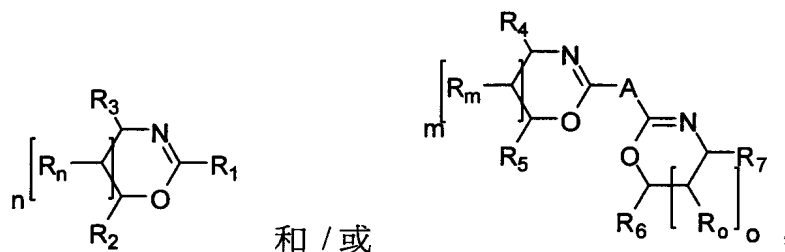
一、發明名稱：(中文/英文)

含酚醛樹脂之聚合物組成物

Polymer composition comprising a phenolic resin

二、中文發明摘要：

一種聚合物組成物，其特徵在於其包括含有下列之混合物(A)

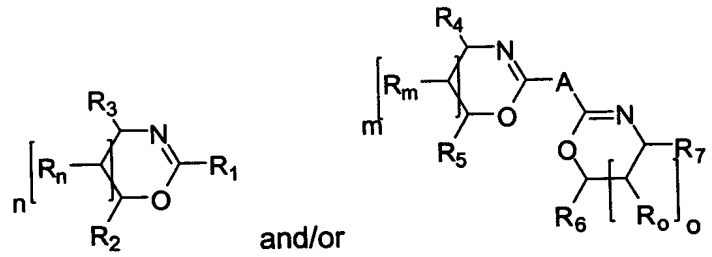


酚醛樹脂 (B) 及 HALS 形式之安定劑 (C)。

三、英文發明摘要：

Polymer composition comprising a phenolic resin

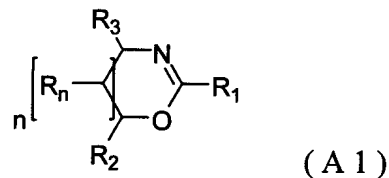
A polymer composition which is characterized in that it comprises a mixture (A) comprising



phenolic resin (B) and a stabilizer (C) in the form of a HALS.

七、申請專利範圍：

1. 一種聚合物組成物，其包括一或多種下式(A1)所示組份



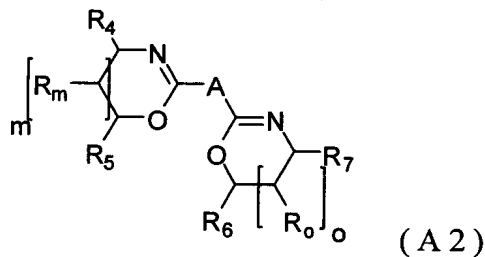
其中 $R_1 =$ 烷基或苯基基團，

R_2 、 R_3 、 $R_n =$ 氫、烷基基團，

$n = 0$ 、 1 、 2 、 3 ，

或

一或多種下式(A2)所示化合物



其中 $A =$ 伸烷基或伸苯基，

R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_m 、 $R_o =$ 氫、烷基基團，

m 、 $o = 0$ 、 1 、 2 、 3 ，

或一或多種式(A1)和式(A2)所示化合物之混合物，

其中取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_n 、 R_m 和 R_o

可相同或不同，且可經取代或未經取代，結構片段 A 可經取代或未經取代，且 m 和 o 可相同或不同，

至少一種酚醛樹脂(B)，及

至少一種安定劑(C)，選自 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮和/或其衍生物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物組成物，其中混

合物(A)係由 100 重量%之式(A2)所示化合物所組成，其中 m 和 o 較佳是 0 或 1。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚合物組成物，其中混合物(A)包括相同式(A2)中 $m \neq o$ 之化合物(A2u)和/或相同式(A2)中 $m = o$ 之化合物(A2g)。

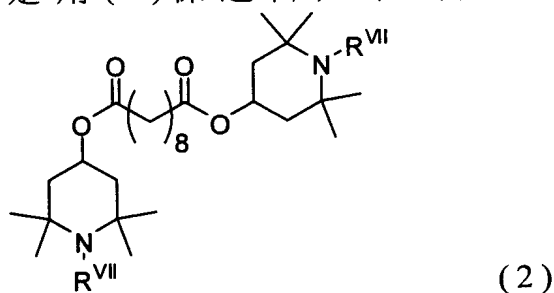
4. 如申請專利範圍第 3 項之聚合物組成物，其中混合物(A)包括相同式(A2)中 m 和 $o = 1$ 之化合物(A2g6)和相同式(A2)中 m 和 $o = 0$ 之化合物(A2g5)二者。

5. 如申請專利範圍第 4 項之聚合物組成物，其中該混合物(A)包括下列：

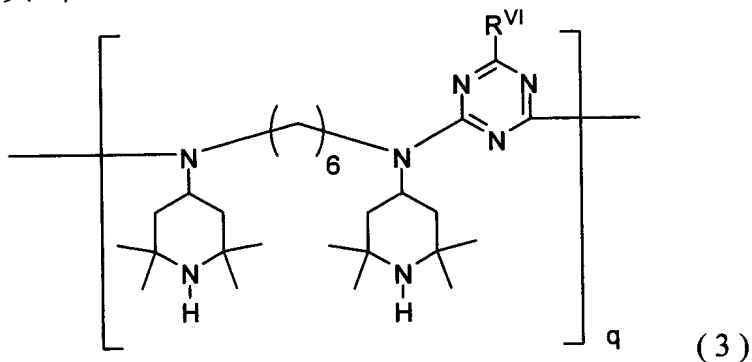
30 至 70 重量%式(A2g6)所示化合物，及

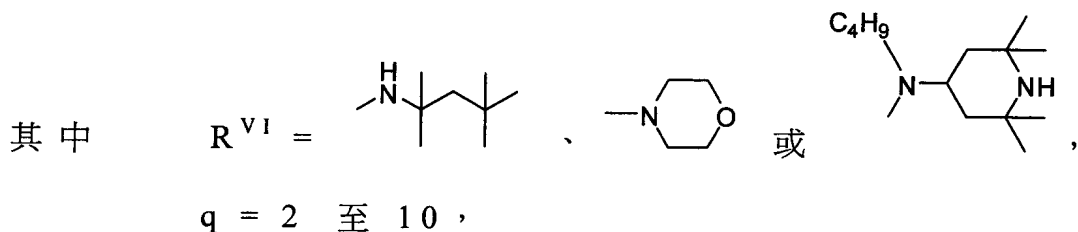
70 至 30 重量%式(A2g5)所示化合物。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中至少一項之聚合物組成物，其中安定劑(C)係選自如下式所示之化合物：

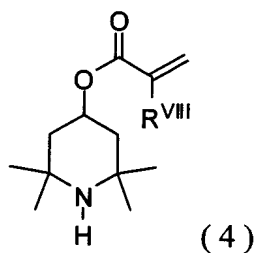


其中 $R^{VII} =$ 氫、烷基或烷氧基基團，





或

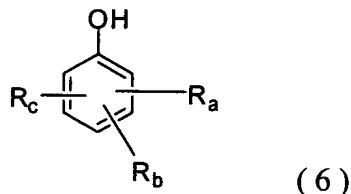


其中 $R^{VIII} =$ 氫或烷基基團。

7. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中至少一項之聚合物組成物，其包括至少一種結合聚合物的 HALS 作為安定劑 (C)。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中至少一項之聚合物組成物，其中該聚合物組成物含有以聚合物組成物計為 0.1 至 2 重量 % 之安定劑 (C)。

9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中至少一項之聚合物組成物，其中該聚合物組成物包括如下式 (6) 所示之抗氧化劑：

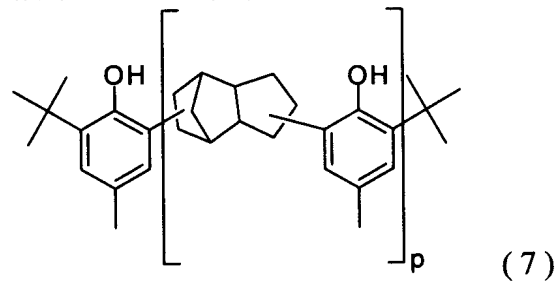


其中 R_a 、 R_b 、 $R_c =$ 氫、烷基、烷芳基或環烷基基團，

其中取代基 R_a 、 R_b 、 R_c 可相同或不同且可經取代或未經取代。

10. 如申請專利範圍第 9 項之聚合物組成物，其中該

聚合物組成物包括如下式(7)所示之抗氧化劑：



其中 $p = 1$ 至 5 。

11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中至少一項之聚合物組成物，其包含至少一種脫氣劑。

12. 如申請專利範圍第 11 項之聚合物組成物，其中該聚合物組成物包括聚矽氧烷油類或聚矽氧烷改質的聚乙二醇和聚醚、消泡性聚矽氧烷或聚合物、聚醚改質的聚甲基烷基矽氧烷作為脫氣劑。

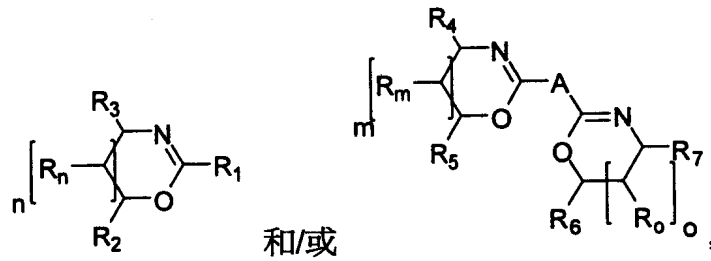
13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中至少一項之聚合物組成物，其包含至少一種脫模劑。

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



七、申請專利範圍：

第 98113669 號專利申請案

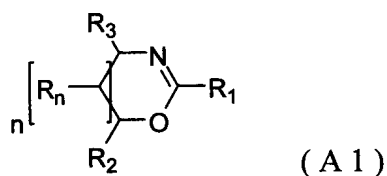
中文申請專利範圍修正本

民國 98 年 10 月 22 日修正

1. 一種聚合物組成物，其包括包含下列之混合物(A)

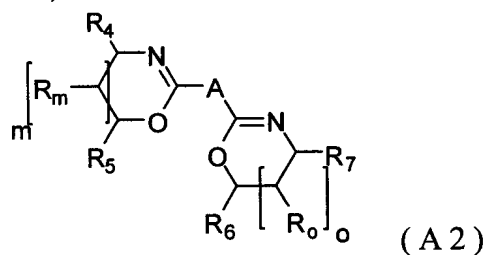
：

一或多種下式(A1)所示化合物

其中 $R_1 =$ 烷基或苯基基團， $R_2、R_3、R_n =$ 氫、烷基基團， $n = 0、1、2、3、$

或

一或多種下式(A2)所示化合物

其中 $A =$ 伸烷基或伸苯基， $R_4、R_5、R_6、R_7、R_m、R_0 =$ 氫、烷基基團 $m、o = 0、1、2、3、$

或一或多種式(A1)和式(A2)所示化合物之混合物，

其中取代基 $R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_n、R_m$ 和

R。可相同或不同，且可經取代或未經取代，結構片段 A 可經取代或未經取代，且 m 和 o 可相同或不同，

至少一種酚醛樹脂 (B)，及

至少一種安定劑 (C)，選自 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮和 / 或其衍生物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物組成物，其中混合物 (A) 係由 100 重量 % 之式 (A2) 所示化合物所組成，其中 m 和 o 較佳是 0 或 1。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚合物組成物，其中混合物 (A) 包括相同式 (A2) 中 $m \neq o$ 之化合物 (A2u) 和 / 或相同式 (A2) 中 $m = o$ 之化合物 (A2g)。

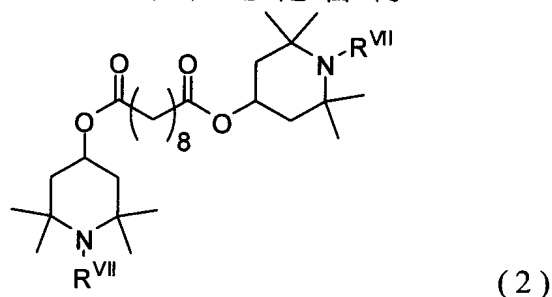
4. 如申請專利範圍第 3 項之聚合物組成物，其中混合物 (A) 包括相同式 (A2) 中 m 和 $o = 1$ 之化合物 (A2g6) 和相同式 (A2) 中 m 和 $o = 0$ 之化合物 (A2g5) 二者。

5. 如申請專利範圍第 4 項之聚合物組成物，其中該混合物 (A) 包括下列：

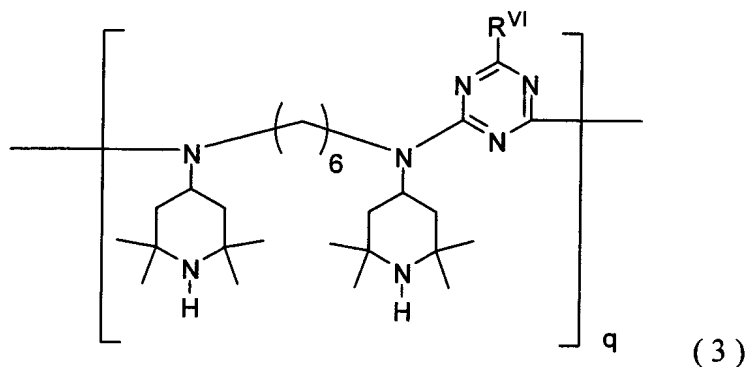
30 至 70 重量 % 式 (A2g6) 所示化合物，及

70 至 30 重量 % 式 (A2g5) 所示化合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物組成物，其中安定劑 (C) 係選自如下式所示之化合物：



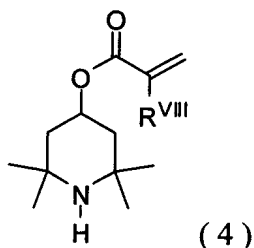
其中 $R^{VII} =$ 氫、烷基或烷氧基基團，



其中 $R^{VI} =$ 或

$q = 2$ 至 10 ,

或

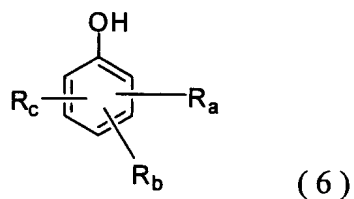


其中 $R^{VIII} =$ 氫或烷基基團。

7. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物組成物，其包括至少一種結合聚合物的 HALS 作為安定劑 (C)。

8. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物組成物，其中該聚合物組成物含有以聚合物組成物計為 0.1 至 2 重量%之安定劑 (C)。

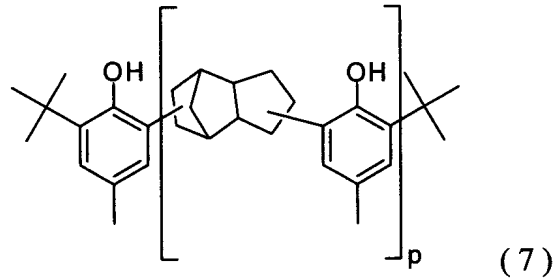
9. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物組成物，其中該聚合物組成物包括如下式 (6) 所示之抗氧化劑：



其中 R_a 、 R_b 、 $R_c =$ 氫、烷基、烷芳基或環烷基基團

其中取代基 R_a 、 R_b 、 R_c 可相同或不同且可經取代或未經取代。

10. 如申請專利範圍第 9 項之聚合物組成物，其中該聚合物組成物包括如下式 (7) 所示之抗氧化劑：



其中 $p = 1$ 至 5 。

11. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物組成物，其包含至少一種脫氣劑。

12. 如申請專利範圍第 11 項之聚合物組成物，其中該聚合物組成物包括聚矽氧烷油類或聚矽氧烷改質的聚乙二醇和聚醚、消泡性聚矽氧烷或聚合物、聚醚改質的聚甲基烷基矽氧烷作為脫氣劑。

13. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物組成物，其包含至少一種脫模劑。