

公告本

387910

申請日期	87.11.24
案號	87117317
類別	108F 8/36

A4

387910

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	經磺化之實質無規共聚體，具該共聚體之摻合物以及由之所製成之物品
	英文	Sulfonated Substantially Random Interpolymers, Blends Therewith and Articles Made Therefrom
二、發明人	姓名	(1)永華 W. 卓 (5)格列高里 F. 席密德特 (2)史帝芬 F. 哈亨 (6)索依 H. 侯 (3)詹姆斯 C. 史提芬 (7)羅伯特 H. 特布根 (4)法蘭西斯 J. 提梅思
	國籍	美國
三、申請人	住、居所	(1)美國德州傑克森湖·羅絲瑪利巷104號 (2)美國密西根州密德蘭市·詹姆斯街4302號 (3)美國德州里奇蒙市·核桃徑道2026號 (4)美國密西根州密德蘭市勞德道4605號 (5)美國賓州肯尼特廣場·奎斯特閣特街465號 (6)美國德州傑克森湖蘭花街54號 (7)美國加州南帕莎黛那·格雷維拉街1742號公寓H
	姓名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司
三、申請人	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·陶氏中心2030號
三、申請人	代表人姓名	史蒂芬 S. 葛拉思
	姓	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
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： 1997,10,21 案號： 60/062,873 ， ☒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)

本發明係有關 α -烯烴/乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體，或其等之混合；其等之鹽類及其等之摻合物之磺化之實質無規均共聚體。較佳之磺化之均共聚體係磺化之實質無規乙烯/苯乙烯均共聚體。 α -烯烴/乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體，或其等之混合之均共聚體係屬已知，且描述於Stevens等人之EP 0 416 815 A2號案。亦被稱為聚醯胺聚合物及 α -烯烴之聚合物及均共聚物。

一般係期望能製備聚合摻合物，如此可獲得提供無法由單獨聚合物獲得之性質或特徵之聚合摻合物。此對於聚醯胺及 α -烯烴之聚合物及均共聚物係屬真實。但是，此等聚合物係不可相容，於摻合物可被使用前，適當之相容劑需被使用之。

現已發現 α -烯烴/乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體，或其等之混合及鹽類之磺化均共聚體對於聚醯胺及 α -烯烴之聚合物及均共聚物之摻合物係適當之相容劑。相較被磺化且期後被轉化成鹽之均共聚物，含有磺化鹽之均共聚物提供於升高溫度時之改良機械性質。

本發明之綜述

本發明一方面係有關表面磺化物件，其係由一種實質無規均共聚體製得，該均共聚物包含：

(1) 1至65莫耳%之聚合物單元，其係衍生自(a)至少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或(b)至少一含有芳族環之乙烯基或亞乙烯基芳族單體與至少一受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體之混合物；及

(2) 35至99莫耳%之聚合物單元，其係衍生自至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴；及

(3) 0至20莫耳%之聚合物單元，其係衍生自含有4至20個碳原子之二烯；且

其中該均共聚物內所含之聚合物單元之0.001至30莫耳%係含有一或多種以化學式 $-\text{SO}_3-\text{M}$ 表示之基團，其中M係氫， NH_4^+ ，或離子形式之第1,7或12族之金屬。

本發明另一方面係有關一種具有磺化芳族或環脂族環或磺化聚合物主幹或其等之混合之實質無規均共聚體，其中該均共聚物係由含有下述者之單體組份製得，

(1) 1至65莫耳%之(a)至少一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或(b)至少一含有芳族環之乙烯基或亞乙烯基芳族單體與至少一受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體之混合物；及

(2) 35至99莫耳%之至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴；及

(3) 選擇性地，0至20莫耳%之含有4至20個碳原子之二烯；且

其中該磺化均共聚物內所含之芳族或環脂族環之0.1至65莫耳%含有以化學式 $-\text{SO}_3-\text{M}$ 表示之基團，其中M係氫， NH_4^+ ，或離子形式之第1,7或12族之金屬。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

本發明另一方面係有關可相容之聚合摻合物，包含：

(A) 1至99重量%之至少一種聚醯胺；

(B) 1至99重量%之至少一種烯烴聚合物，其無衍生自芳族乙烯基、芳族亞乙烯基、受阻性脂族亞乙烯基、環脂族亞乙烯基單體或其等之混合之部份；及

(C) 1至99重量%之至少一種環狀磺化之實質無規均共聚體，其係由下述單體組份製得，

(1) 1至65莫耳%之(a)至少一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或(b)至少一含有芳族環之乙烯基或亞乙烯基芳族單體與至少一受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體之混合物；及

(2) 35至99莫耳%之至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴；及

(3) 選擇性地，0至20莫耳%之含有4至20個碳原子之二烯；且

其中該磺化均共聚物內所含之芳族或環脂族環之0.05至30莫耳%含有一或多種以化學式 $-\text{SO}_3-\text{M}$ 表示之基團，其中M係氫， NH_4^+ ，或離子形式之第1,7或12族之金屬。

本發明另一方面係有關一種改質之均共聚物組成物，其具有之上限服伺溫度係高於未被改質之均共聚物至少5℃，較佳係20℃至50℃，更佳係50℃至150℃，該未被改質之均共聚物包含：

(A) 1至65莫耳%之聚合物單元，其係衍生自至少一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

(B) 35至99莫耳%之聚合物元，其係衍生自至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴；

該未改質聚合物係由下述形成：

(1) 使該未改質之均共聚物進行磺化，如此，提供所形成之磺化均共聚物具有0.1至5重量%之 $-\text{SO}_3\text{H}$ ；及

(2) 使步驟(1)之磺化均共聚物與 NH_4^+ 或能與步驟(1)之產反應之第1, 2, 7或12族金屬反應，而轉化成至少一些(較佳係1至100莫耳%，更佳係50至100莫耳%，最佳係100莫耳%)之側 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基接至 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基，其中，M係 NH_4^+ ，或離子形式之第1, 7或12族之金屬。

於上述組成中，聚合物中之單體單元之總數係100莫耳%，摻合物之總聚合物含量係100重量%。

本發明之摻合物可包含二或多種此處之均共聚物、聚合物或共聚物，或實質上由其等組成，或由其等組成。相似地，此等均共聚物、聚合物或共聚物包含由包含(基本上由此等組成，或由此等組成)任何二或多種之所列舉之可聚合單體之單體組份製得者。

本發明之詳描述

此處所述及之金屬或特殊基團係依據CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第71版，所示之元素週期表之“新”族數。

此處所使用之“烴基”係指脂族、環脂族、芳族、芳基取代之脂族、芳基取代之環脂族、脂族取代之芳族或環脂族取代之芳族基。脂族或環脂族基較佳係飽和。相似地，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

“煙氧基”係指於和其附接之碳間具有氧鍵結之煙基。

此處所用之“均共聚物”一辭係指其間至少二種不同單體被聚合而形成該均共聚物之聚合物。

“部份(mer)”一辭係指自所示單體衍生之聚合物之聚合單元。

此處所用之“數”一辭係指二或更多。

當述及含有單體或由其衍生之單體單元之聚合物時，其係意指聚合物含有由聚合用以製備該聚合物之所示單體形成之單體殘質。

於包含 α -烯烴與乙烯基或亞乙烯基芳族單體或受阻型脂族亞乙烯基單體所之實質無規均共聚物內之“實質無規”一釋於此處所用者係指該均共聚物之單體之分佈可藉由Bernoulli之統計模式或第一或第二級Markovian統計模式描述者，如J.C. Randall於聚合物序列決定，C-13 NMR方法，Academic Press New York, 1977, 71-78頁中所述者。較佳者，含有 α -烯烴與乙烯基或亞乙烯基芳族單體之實質無規均共聚物於多於3單位之乙烯基或亞乙烯基芳族單體嵌段內不含有多於乙烯基或亞乙烯基芳族單體之總量之15%。更佳者，該均共聚物之特徵不在於高度之全同規整度或間同規整度。此係指實質無規均共聚物之C-13 NMR光譜中，波峰區域係相對應於主鏈之伸甲基及次甲基之碳，其表示內消二價基序列或外消二價基序列不應超過主鏈之伸甲基及次甲基之碳之總波峰面積之75%。

此處所述及之任何數值若於任何較低值及較高值間分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

開至少2單元，則係包含以一單位增加之較低數值至較高數值。作為例子，若述明組份之量或方法參數之值（諸如，例如，溫度、壓力、時間）係，例如，1至90，較佳為20至80，更佳係30至70，其係意欲指諸如15至85, 22至68, 43至51, 30至32等數值係明確被列舉於說明書內。對於少於1之數值，一單位被認為係0.0001, 0.001, 0.01或0.1之適當者。僅特別期望之例子及最低值及最高值間之所有可能之數值之組合被認為於此申請案中以相似方式明確表示。

本發明之改質聚合物中，聚合物中所含之芳族或環脂族基之0.001至100(較佳係0.01至10，更佳係0.05至5)莫耳%係含有-SO₃M基，其中，M係氫、NH₄⁺，或元素週期表第1, 2, 7, 11或12族之金屬。對於錠狀物抗封塞，0.05至1莫耳%係較佳。對於上服伺溫度，0.01至5重量%係較佳，且以0.2至2.5重量%最佳。對於相容化，0.05至20莫耳%係較佳。

適於磺化作用以製備本發明之磺化聚合物之均共聚物包含藉由使一或多種 α -烯烴單體與一多種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或一或多種受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體，或其等之混合，及選擇性之其它可聚合之乙烯不飽和單體進行聚合反應而製得之實質上無規之均共聚物，但不限於此。

適當之 α -烯烴包含，例如，含有2至20個碳之 α -烯烴，較佳係含有2至12，更佳係2至8，個碳原子之 α -烯烴單體。此等單體之較佳者係乙烯、丙烯、丁烯-1、4-甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

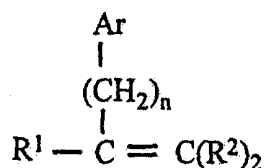
裝

訂

五、發明說明 (7)

-1-戊烯、己烯-1及辛烯-1。最佳者係乙烯或乙烯與C₂₋₈ α-烯烴之混合物。此等 α-烯烴不含有芳族部份。

可被用於製備用於摻合物中之均共聚物之適當乙烯基或亞乙烯基芳族單體包含，例如，以下列化學式表示者：



其中，R¹係選自由氫及有1至4個碳原子之烷基所組成之基團，較佳者係氫或甲基；每一R²係個別選自由氫及具有1至4個碳原子之烷基所組成之基團，較佳者係氫或甲基；Ar係苯基以1至5個選自鹵基、C₁₋₄之烷基及C₁₋₄之鹵烷基之取代基取代之苯基；且n係具有0至4之數值，較佳係0至2，最佳係0。例示之乙烯基或亞乙烯基芳族單體包含苯乙烯、乙烯基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、氯苯乙烯，包含此等化合物之所有異構物。特別適合之此等單體包含苯乙烯及其較低烷基或鹵素取代之衍生物。較佳之單體包含苯乙烯、α-甲基苯乙烯、苯乙烯之較低烷基-(C₁-C₄)或苯基環取代之衍生物，諸如，例如，鄰-、間-及對-之甲基苯乙烯，環鹵素苯乙烯，對-乙烯基甲苯或其等之混合物。更佳之芳族乙烯基單體係苯乙烯。

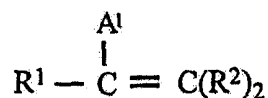
“受阻性之脂族或環脂族之乙烯基或亞乙烯基化合物”一辭係指可加成聚合之乙烯基或亞乙烯基單體，其係對應於下述化學式：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)



其中， A^1 係最高含20個碳之立體膨鬆之脂族或環脂族之取代基， R^1 係選自由氫及具有1至4個碳原子之烷基所組成之基團，較佳者係氫或甲基；每一 R^2 係個自選自由氫及具有1至4個碳原子之烷基所組成之基團，較佳者係氫或甲基；另外， R^1 及 A^1 一起形成環系統。”立體膨鬆”一釋係指負載此取代基之單體一般係不能藉由標準之齊格勒那塔聚合反應催化劑以可與乙烯聚合反應相比之速率進行加成聚合反應者。較佳之受阻性脂族或環脂族亞乙烯基化合物係其間負載乙烯不飽和之碳原子中之一者係三級或四級取代之單體。此等取代基之例子包含環脂族基，諸如，環己基、環己烯基、環辛烯基，或其環狀之烷基或芳基取代之衍生物，第三丁基，降冰片烯基。最佳之受阻性脂族或環脂族之亞乙烯基化合物係環己烯及取代之環己烯之各種異構之乙烯基環取代衍生物，及5—亞乙基-2-降冰片二烯。特別適合者係1-, 3-及4-之乙烯基環己烯。

其它之選擇性可聚合乙烯不飽和單體包含受阻性環烯烴，諸如，降冰片二烯及 C_{1-10} 烷基或 C_{6-110} 芳基取代之降冰片二烯，例示之均共聚物係乙烯/苯乙烯/降冰片二烯。

聚合物及均共聚物之數平均分子量(Mn)一般係大於5,000，較佳20,000至1,000,000，更佳係50,000至500,000。

於高於各別組份之自動聚合反應溫度之溫度之聚合反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

應及移除未反應單體可能造成由自由基聚合反應而形成之某些含量之同聚物聚合反應產物之形成。例如，當製備實質無規均共聚體時，一含量之無規乙烯基或亞乙烯基芳族同聚物可能因為乙烯基或亞乙烯基芳族單體於升高溫度時之均聚合反應而形成。一般，乙烯基或亞乙烯基芳族同聚物之存在對於本發明之目的而言並非不利，且可忍受。若期望的話，乙烯基芳族同聚物可藉由萃取技術（諸如，以均共聚物或乙烯基芳族同聚物之非溶劑自溶液選擇性分離之）與均共聚物分離。為了本發明之目的，較佳係以均共聚物之總重量為基準為不多於20重量%(較佳為少於15重量%)之無規之乙烯基芳族同聚物存在。

實質無規均共聚物可藉由美國專利申請案07/545,403號案(1990年7月3日申請，其係相對應於EP-A-0,416,815號案，James C. Stevens等人)及核准之美國專利申請案08/469,828號案(1995年6月6日)所述者製備。此等聚合反應之較佳條件係大氣壓至最高達3000大氣壓之壓力及-30至200°C之溫度。

製備實質無規均共聚物之適當催化劑及方法之例子係揭示於美國專利申請案第07/545,403號案(1990年7月3日申請，其係相對應於EP-A-416,815號案；美國專利申請案第07/702,475號案(1991年5月20日申請，其係相對應於EP-A-514,828號案)；美國專利申請案第07/876,268號案(1992年5月1日申請，相對應於EP-A-520,732號案)；美國專利申請案第08/241,523號案(1994年5月12日申請)；美國專

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

利申請案第60/034,819號案(1996年12月19日申請);及美國專利第5,055,438; 5,057,475; 5,096,867; 5,064,802; 5,132,380; 5,189,192; 5,321,106; 5,347,024; 5,350,723; 5,374,696; 5,399,635; 5,460,993; 5,556,928號案。

特別適合之催化劑包含,例如,二甲基[N-(1,1-二甲基乙烯)-1,1-二甲基-1-[(1,2,3,4,5-eta)-1,5,6,7-四氫-3-苯基-s-茛-1-基]矽烷基醯胺基(2-)-N]-鈦及(第三丁基醯胺基)二甲基(四甲基環戊二烯基)矽烷-鈦(II)1,3-戊二烯。

實質無規之 α -烯烴/亞乙烯基芳族均共聚物可藉由John G. Bradfute等人(W. R. Grace & Co.)於WO 95/32095號案; R.B. Pannell (Exxon Chemical Patents, Inc.)於WO 94/00500號案; 及 Plastics Technology, 第25頁(1992年9月)所述之方法製備之。

亦適合者係包含至少一 α -烯烴/乙烯基芳族/乙烯基芳族/ α -烯烴之四元物之實質無規均共聚物,其係揭示於美國申請案第08/708,809號案(1996年9月4日申請, Francis J. Timmers等人)。此等間聚物含有具有比3倍波峰對波峰噪音大之強度之額外信號。此等信號出現於化學位移範圍為43.70-44.25ppm及38.0-38.5ppm。特別者,主要之波峰係於44.1, 43.9及38.2ppm處觀察到。質子測試NMR實驗顯示化學位移區域43.70-44.25ppm之信號係次甲基之碳,且38.0-38.5ppm區域之信號係伸甲基之碳。

為測量所述之均共聚物之 ^{13}C -NMR化學位移,下列程序及條件被使用之。5至10重量%之聚合物溶液被於由50

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

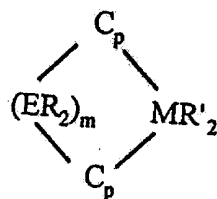
錄

五、發明說明 (11)

體積 % 之 1,1,2,2-四氯乙烷-d₂ 及 50 體積 % 之 0.10 莫耳之三 (乙醯基乙酮) 鉻 (於 1,2,4-三氯苯中) 所組成之混合物中製備。NMR 光譜於 130°C 時使用逆開去偶合序列, 90° 脈衝寬度及 5 秒或更久之脈衝延遲獲得之。光譜係 30.000ppm 之聚合物之隔離伸甲基之信號。

深信此等新的信號係由於包含所進行之二頭接尾之乙烯基芳族單體插入及其後之至少一個 α -烯烴插入之序列之故, 例如, 乙烯/苯乙烯/苯乙烯/乙烯之四元體, 其間該四元體之苯乙烯單體之插入獨特地發生於 1,2(頭接尾)之方式。熟習此項技藝者瞭解對於涉及非苯乙烯之乙烯基芳族單體及非乙烯之 α -烯烴之此等四元體, 乙烯/苯乙烯/苯乙烯/乙烯之四元體會產生相似之 C-13 NMR 波峰, 但具有些微不同之化學位移。

此等均共聚物係藉由於下示化學式所示之催化劑存在中之 -30°C 至 250°C 之溫度時進行聚合反應而製備之,



其中, 每一 Cp 於每一情況中係個別為以 π 鍵結至 M 之取代之環戊二烯基; E 係 C 或 Si; M 係 IV 族金, 較佳係 Zr 或 Hf, 最佳係 Zr; 每一 R 於每一情況中係個別為 H、烴基、矽烴基或烴基矽烷基, 其係含有最高達 30, 較佳係 1 至 20, 更佳係 1 至 10, 個碳或矽原子; 每一 R' 於每一情況中係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

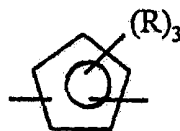
訂

線

五、發明說明 (12)

個別為H、鹵基、烴基、烴氧基、矽烴基、烴基矽烷基，其含有最高達30，較佳係1至20，更佳係1至10，個碳或矽原子¹；或二個R¹基一起可為C₁₋₁₀之烴基取代之1,3-丁二烯；m係1或2；且選擇性地，但較佳地，係於活化共催化劑存在中。特別適合之共催化劑包含，如，四(五氟-苯基)硼酸鹽、三(五氟苯基)硼烷、鋁噁唑或三烷基鋁改質之鋁噁唑之銨鹽、銻鹽、磷鹽、水合氫鹽、二茂鐵水合鹽或矽烷基水合鹽，或其等之混合物。

特別地，適合之取代之環戊二烯基包含以下述化學式例示者：



其中每一R係於每一情況中係個別為H、烴基、矽烴基或烴基矽烷基，其含有最高達30，較佳係1至20，更佳係1至10，個碳或矽原子；或二個R基一起形成此等基團之二價衍生物。較佳者，R於每一情況中係個別為（包含所有適當之異構物）氫、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、苯甲基、苯基或矽烷基或（若適當者）二個此等R基一起結合形成融合之環系統，諸如，茚基、芴基、四氫茚基、四氫芴基或八氫芴基。

特別佳之催化劑包含，例如，外消-(二甲基矽烷二基)-雙-(2-甲基-4-苯基茚基)鋁二氯化物、外消-(二甲基矽烷二基)-雙-(2-甲基-4-苯基茚基)鋁1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

外消-(二甲基矽烷二基)-雙-(2-甲基-4-苯基印基)鋅二C1-4烷基、外消-(二甲基矽烷二基)-雙-(2-甲基-4-苯基印基)鋅二C1-4烷氧化物，或其等之任何混合物。

製備本發明之均共聚物組份(A)之另外之方法已被描述於文獻中。Longo及Grassi (Makromol Chem., 191冊, 2387至2396頁, 1990)及D'Anniello等人 (應用聚合物科學期刊, 58冊, 1701-1706頁[1995]), 其等報告使用以甲基鋁噁唑(MAO)及環戊二烯基鈦三氯化物(CpTiCl_3)為基準之催化劑系統製備乙烯-苯乙烯共聚物。Xu及Lin (Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)第35冊, 686,687頁[1994])已報告使用 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$ 催化劑之共聚合反應以產生苯乙烯及烯之無規共聚物。Lu等人(應用聚合物科學期刊, 53冊, 1453-1460頁[1994])已揭示使用 $\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{Et})_3$ 催化劑之乙烯與苯乙烯之共聚合反應。Sernetz及Mulhaupt, (Macromol. Chem. Phys., 第197冊, 第1071-1083頁, 1997年)已描述聚合反應條件對使用 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{正第三丁基})\text{TiCl}_2$ /甲基鋁噁唑齊格勒那塔型催化劑之苯乙烯與乙烯之聚合反應之影響。製備 α -烯烴/乙烯基芳族單體均共聚物(諸如, 丙烯/苯乙烯及丁烯/苯乙烯)已描述於美國專利第5,244,996號案(其係頒給Mitsui Petrochemical Industries Ltd.)。

含有受阻性環脂族單體殘質之均共聚物一般係藉由使含有單亞乙烯基芳族單體殘質之均共聚物行氫化反應, 使所有或一些之芳族環轉化成環脂族環, 其可為飽和(例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

，環己烷環)或未飽和(環己烯環)。

用於本發明之一或多種之 α -烯烴及一或多種之乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或一或多種之受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體，或其等之混合物而成之均共聚物係實質無規聚合物。

此等均共聚物一般係含有0.5至65(較佳為1至55，更佳為2至50)莫耳%之至少一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體之混合物，或其等之混合物，及35至99.5(較佳係45至99，更佳係50至98)莫耳%之至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴。

均共聚物可藉由業界所知之用於磺化芳族環化合物之任何適當裝置磺化之。適當之方法係描述於Turbuk之美國專利第3,0072,618號案。聚合物係藉由使聚合物與磺化錯合物(其含有2至4莫耳之三氧化硫與1莫耳之較低烷基磷酸鹽或亞磷酸鹽之反應產物)於25°C至100°C(較佳係50°C至83°C，更佳係75°C至83°C)之溫度接觸數秒至數小時，其後回復所形成之磺化聚合物而磺化之。三氧化硫亦可以氯硫酸或煙霧狀之硫酸之形式供應之。特別適當之三烷基磷酸鹽包含三甲基磷酸鹽、三乙基磷酸鹽、三丙基磷酸鹽、三丁基磷酸鹽、三甲基亞磷酸鹽、三乙基亞磷酸鹽、三丙基亞磷酸鹽、三丁基亞磷酸鹽、磷酸氫、二乙烯磷酸氫、二甲基亞磷酸氫、二乙基亞磷酸鹽、甲基二氫磷酸鹽、乙基二氫磷酸鹽、甲基二氫亞磷酸鹽、乙基二氫亞磷酸鹽，及其等之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

特別佳之磺化方法係描述於H. S. Makowaki, R. D. Lundberg及G. H. Singhal之美國專利第3,870,841號案。於此方法中，混合酸酐係藉由於 -70°C 至 130°C (較佳係 -20°C 與 20°C 之間)之溫度混合硫酸及乙酸酐，其後於 -20°C 至 100°C 之溫度將混合物添加至聚合物於氯溶劑內 (諸如，二氯乙烷、二氯甲烷、氯、四氯乙烷、三氯乙烷或其等之混合物) 所成溶液內而製得。

此等磺化聚合物之鹽類可藉由於 20°C 至 100°C (較佳 40°C 至 100°C ，更佳係 60°C 至 80°C) 之溫度，於適當溶劑中使磺化聚合物與金屬鹽反應使基本上之所有 SO_3H 基轉化成金屬鹽 (SO_3Me ，其中Me係金屬) 之一段時間 (通常係0.01至240,較佳係1至60，更佳係3至30，分鐘) 而製備之。Me適合者係元素週期表第1, 2, 7, 11或12族者。所用之金屬鹽之量係足以使實質之所有磺酸鹽基轉化成金屬鹽者，通常係聚合物中之每莫耳之磺酸基為1至1.5，較佳係1至1.1，更佳係1，莫耳之金屬鹽。所用溶劑之量係足以產生實質上均勻之混合物者，其範圍為以混合物之混合重量為基準為5至95 (較佳為10至80，更佳係15至75) 重量%。

此處可被使用之適當金屬鹽包含由1, 2, 7, 11或12族金屬形成之鹽，及銨(NH_4^+)鹽，及 C_2 至 C_{20} (較佳係 C_2 至 C_{18}) 之羧酸。第1, 2, 7, 11或12族之特別適合之金屬包含Na, K, Li, Co, Cu, Mg, Ca, Mn或Zn。亦適合者係此等金屬之氫氧化物。特別適合之鹽類及氫氧化物包含Na, Li, K, Ca, Mg,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

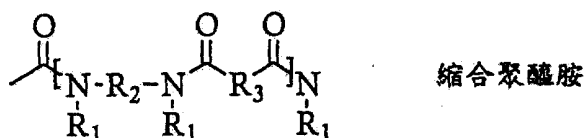
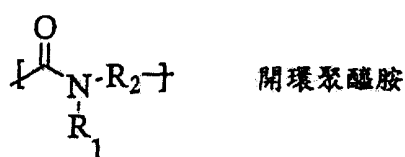
訂

冰

五、發明說明 (16)

Cu, Co, Zn, Al, NH_4^+ 之氫氧化物、乙酸鹽、己酸鹽及氧化物及其等之混合物。亦適合者係前述鹽類之氫化物。

可於在此作為摻合物組份(A)之適當聚醯胺包含，例如，藉由縮合及開環聚合反應製得之聚醯胺，其係以下述結構式表示之：



其通常通稱為耐綸。對於開環聚醯胺， R_1 較佳氫，但可為脂族烴基。對於開環聚醯胺， R_2 係脂族烴。開環聚醯胺包含諸如醯胺6之聚合物，其中6係主鏈內之N個原子間之碳數 ($\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=5$) 此等型式之材料包含耐綸6、耐綸11及耐綸12。

聚醯胺亦可藉由縮合方法製得，諸如，二胺與二酸（或其衍生物）間之反應。藉由此方法製得之材料之結構係以二胺部份之N個原子間之碳數及其後之二酸部份之碳原子數目編號命名之。例如，由1,6-二胺基己烷與己二酸製得之聚合物係被描述為聚醯胺66 ($\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=6$, $\text{R}_3=4$) 或耐綸66。對於縮合聚醯胺， R_2 可為二官能性之脂族或芳族基，且 R_3 可為二官能性之脂族或芳族基。 R_2 及 R_3 可為相同或相異。此形式之聚醯胺包含聚醯胺46, 66, 69, 610及612。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

冰

五、發明說明 (17)

適於作為依據本發明之摻合物中之組份(B)之烯烴聚合物係一或多種之脂族 α -烯烴及可與其行均間聚合反應之一或多種之非芳族單體所成之脂族或 α -烯烴同聚物或均共聚物或氯化之聚乙烯(CPE)。用於本發明之較佳烯烴聚合物係具有2至18個碳原子之脂族(包含環脂族)之 α -烯烴之同聚物或均共聚物。適當之例子係乙烯或丙烯之同聚物，及二或多種之 α -烯烴單體之均共聚物。其它較佳之烯烴聚合物係乙烯及一或多種之其它具有3至8個碳原子之 α -烯烴所成之均共聚物。可與其聚合之單體之例子包含1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及1-辛烯。烯烴聚合物組份亦可含有(除 α -烯烴外)一多種可與其行均共聚合反應之非芳族單體。此額外之可行均共聚合反應之單體包含，例如，二烯烴、乙烯不飽和羧酸(單及雙官能基者)及此等酸之衍生物，諸如，酯及酸酐。此等單體之例子係丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸乙烯酯及馬來酸酐。寡聚物可進一步以其長或短鏈分枝程度及其分佈而定其特徵。

一類之烯烴聚合物一般係藉由使用造成傳統長鏈分枝低密度聚乙烯(LDPE)之自由基起始劑之高壓聚合反應方法而製得。用於本組成物之LDPE一般具有之密度係少於0.94g/cc (ASTM D792)，且熔融指數係每10分鐘為0.01至100克，且較佳係0.1至50克，其係以ASTM 測試方法D 1238，條件I測定之)。

另一類係線性烯烴聚合物，其缺乏長鏈分枝，以齊格勒聚合反應方法(例如，美國專利第4,076,698號案

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

(Anderson等人)) 製備之傳統線性低密度聚乙烯聚合物 (非均質LLDPE) 或線性之高密度聚乙烯聚合物(HDPE), 有時稱為非均質聚合物。

HDPE亦要係由長線性聚乙烯鏈組成。用於本組成物之HDPE一般具有之密度係至少0.94g/cc, 以ASTM測試方法D 1505測得, 及熔融指數 (ASTM-1238, 條件I) 範圍係每10分鐘為0.01至100克, 較佳係0.1至50克。

用於本組成物之LLDPE一般具有之密度係0.85至0.94g/cc, 以ASTM 792測得, 及熔融指數 (ASTM-1238, 條件I) 範圍係每10分鐘為0.01至100克, 較佳係0.1至50克。較佳者LLDPE係乙烯與一多種之具有3至18個碳原子 (較佳係3-8個碳原子) 之 α -烯烴所成之均共聚物。較佳之共單體包含1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及1-辛烯。

另一類係均勻分枝或均勻之聚合物 (同LLDPE) 。同聚合物不含有長鏈分枝, 且僅具有衍生自單體之分枝 (若具有多於二個碳原子)。同聚物包含以美國專利第3,645,992號案(Elston)所製得者, 及於具有相對高烯烴濃度之批式反應器內使用所謂之單一位置催化劑(如美國專利第5,026,798及5,005,438號案(Canich)所述)製得者。均勻分枝/均勻之聚合物係其間共單體任意地分佈於均共聚物分子內且其間該均共聚物分子於該均共聚物內具有相似之乙烯/共單體比例之聚合物。

用於本組成物之均勻LLDPE一般具有之密度係0.85至0.94g/cc, 以ASTM 792測得, 及熔融指數 (ASTM-1238, 條

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

件I) 範圍係每10分鐘為0.01至100克，較佳係0.1至50克。較佳者LLDPE係乙烯與一多種之具有3至18個碳原子(較佳係3-8個碳原子)之 α -烯烴所成之均共聚物。較佳之共聚單體包含1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及1-辛烯。

再者，有一類實質上線性之烯烴聚合物(SLOP)，其可有利地用於本發明摻合物之組份(A)。此等聚合物具有相似於LDPE之可加工處理性，但不同於LLDPE之強度及韌性。相似於傳統之同聚物，實質線性之乙烯/ α -烯烴均共聚物僅具有單一之熔融峰，其係不同於傳統之齊格勒聚合反應之非均質線性乙烯/ α -烯烴均共聚物，其係具有二或多個熔融峰(使用差式掃描量熱器測定之)。實質上線性之烯烴聚合物係揭示於美國專利第5,272,236; 5,278,272及5,665,800號案

依據ASTM D-792測得之SLOP之密度一般係0.85g/cc至0.97g/cc，較佳係0.85g/cc至0.955g/cc，特別是0.85g/cc至0.92g/cc。

SLOP之依據ASTM D-1238,條件192°C/2.16kg(亦稱為 I_2)之熔融指數(I_2)一般係0.01克/10分鐘至1000克/10分鐘，較佳係0.01克/10分鐘至100克/10分鐘，且特別者係0.01克/10分鐘至10克/10分鐘。

亦包含者係超低分子量之乙烯聚合物及乙烯/ α -烯烴之均共聚物，其具有大於1,000之熔融指數，或少於11,000之數平均分子量(M_n)。

SLOP亦可為 C_2 - C_{20} 烯烴(諸如，乙烯、丙烯、4-甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

-1-戊烯等)之同聚物,或其可為乙烯與至少一 C_3 - C_{20} 之 α -烯烴或 C_2 - C_{20} 乙烯不飽和單體或 C_4 - C_{18} 二烯或其等之混合物所成之均共聚物。SLOP亦可為乙烯與至少一種上述 C_3 - C_{20} 之 α -烯烴、二烯或乙烯不飽和單體或其等之混合物與其它不飽和單體所成之均共聚物。

特別佳之烯烴聚合物組份(A)包含LDPE、HDPE、非均質及均質之LLDPE、SLOP、聚丙烯(PP),特別是全同聚丙烯及橡膠韌韌化聚丙烯,或乙烯-丙烯之均共聚物(EP),或氯化之聚烯烴(CPE),或其等之任混合物。

本發明之摻合物一般係含有1至99(較佳係50至95,更佳係70至75)重量%之組份(A);1至99(較佳係5至50,更佳係15至30)重量%之組份(B);及0.1至99(較佳係0.1至20,更佳係1至10)重量%之組份(C)。百分率係以構成摻合物之聚合物之總含量為基準,且該摻合物含有總重為100%組份(A),(B)及(C)。

本發明之摻合物可藉由任何業界已知之適當裝置製備,諸如,於例如螺桿壓出機、Herschel混合器或Banbury混合器內,以所欲比例以錠化形式乾式摻合,其後熔融摻合,但不限於此。乾式摻合錠狀物可藉由,例如,注模直接熔融處理成最固態物件。另外,摻合物可藉由於一個反應器或二或多個序列或平行之反應器內,使用,例如,一或多種之催化劑,直接之聚合反應,而無摻合物組份之隔離,而製備之。

諸如抗氧化劑(例如,受阻之酚,例如,Irganox®1010

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

)、磷酸鹽 (例如 , Irgafos®168) (二者係 Ciba-Geigy Corporation, NY之註冊商標)、U.V.穩定劑、緊貼添加劑 (例如 , 聚異丁烯)、抗成塊添加劑、著色劑、色料、填料之添加劑可被包含於用於本發明之摻合物中之均共聚物及 / 或用於本發明之均共聚物內 , 以擴展其不會干擾本發明所促進之性質。

添加劑係以熟習此項技藝者所知之官能性當量使用之。例如 , 所用之抗氧化劑之量係避免聚合物或聚合摻合物於儲存及最終使用聚合物期間所用之溫度及環境時進行氧化之量。抗氧化劑之適當量一般範圍係 0.01 至 10, 較佳係 0.05 至 5, 更佳係 0.1 至 2, 重量 % (其係以聚合物或聚合摻合物之重量為基準)。

相似地 , 任何其它添加劑之量係如使聚合物或聚合摻合物能抗成塊 , 以製備所欲含量之填料負載 , 以製備所欲結果 , 以由著色劑或料提供所欲顏色 , 之量之官能性相當量。此等添加劑之適當使用範圍係 0.05 至 50, 較佳係 0.1 至 35, 更佳係 0.2 至 20, 重量 % (其係以聚合物或聚合摻合物之重量為基準)。但是 , 於填料之例子中 , 其可使用之量係以聚合物或聚合摻合物為基準係最高達 90 重量 %。

本發明之摻合物可被用以製備廣範圍之製備物件 , 諸如 , 水軋薄片、吹膜及注模零件 , 但不限於此。本發明之摻合物亦可用於黏著劑組成物。

本發明之表面磺化物件可被用於廣範圍之應用 , 諸如 , 產生聚合物錠狀物 , 其擁有改良之材料處理性質 (其係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

藉由錠狀物對黏性趨勢之減少而證實)。表面磺化作用亦可用以改良於諸如汽車零件之應用之模製零件之抗溶劑性。表面磺化作用亦可用以改良零件之塗刷性，改良零件對極性基材(諸如，玻璃、金屬及極性聚合物)之黏著性，及改良物件對氣體之障壁性。另一種應用係減低模製物件之黏性，如此減低膜及模製物件黏在一起之趨勢。

本發明之無規磺化均共聚物可被用以製備廣範圍之製備物件，諸如，水軋薄片、吹膜及注模零件，但不限於此。其可於聚烯烴/聚酯或耐綸摻合物中作為第三組份摻合可相容劑。無規之磺化樣品亦可被用以產生具有與極性材料(諸如，柏油)之改良之相容性之聚合物。相較於未磺化之樣品，無規磺化樣品亦展現改良之溫度抗性，而使其可被用作為高熱彈性體。無規磺化樣品亦更易於藉由無線頻率(RF)處理密封。

下列範例係用以例示本發明，但不是用以藉由任何方式限制本發明之範圍。

測試方法

下列測試方法被使用之。剪切儲存模量(G')以 Rheometrics Inc.測定之。RDA-II動力機械光譜計被用以獲得DMS數據。溫度掃描以 5°C /步驟且每步驟具有30秒平衡，由約 -70°C 至 200°C 操作之。振動頻率係 1rad/s ，且起始係0.1%應變之自動應變作用，當扭力減至 4g-cm 時，以正100%調整增加之。最大應變設於26%。7.9mm之平行板裝置被使用之，其起始間隙於 160°C 時係1.5mm(樣品被

五、發明說明 (23)

插入160°C時之RDA-II)。”支持”作用於160°C時被銜接，且儀器被冷卻至-70°C，且開始測試。(於管室被加熱或冷卻時，支持作用因熱膨脹或冷縮之故被校正之)。氮環境於整個實驗期間被保持，以使氧化降解達最小。

磺化作用之程度藉由元素分析或X射線螢光光譜測定之。離子色譜術被用以決定樣品之硫含量。硫含量係藉由燃燒聚合物以使樣品內之任何硫轉化成硫化物而施行之，且硫化物使用離子譜術(IC)定量之。Li含量藉由先於硫酸/過氧化氫混合物內消化，且藉由火焰-原子吸矚(Flame-AA)分析定量之。

藉由X射線螢光光譜測定硫之百分率

ESI樣品內之硫之重量百分率係藉由X-射線螢光光譜測定之。所有之測量係使用Philips PW480波長分散X-射線譜計施行之。此儀器係以鈦/鉬之X射線管平衡之。所有測量係於氮氛圍中完成。樣品被熱壓縮成碟片，且置於具有6.3微米聚丙稀膜之XRF杯。此杯被覆以微孖孔膜。此杯被膜係自Chemplex Industries, Inc.獲得之。硫之測量係於硫通管內之三分管內得之。強度被平均之，以作基本參數分析。水空白測定被測得以更正散射及膜之污染。總硫量使用基本參數(FP)分析定量之。於水中之1%之檢定硫標準量及於鹼性油內之0.5%之硫標準量被用以定量之。基本參數程式之PC版本(PCFPW)被用以作為計算。

藉由X-射線光電子光譜(XPS)測量ESI表面之硫濃度

數件樣品錠狀物被置於樣品支撐器上，使用雙面膠為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

五、發明說明 (24)

之。錠狀物之表面之整體被分析。X-射線譜(XPS)於物理電子(PHI)5600系統上施行。Al K α 單色X-射線源(1486.6 eV)於250W時操作，且以14kV作電力調節。800 x 2000 um之分析區域以置於相對於樣品表面為68°光電子輸出角置放之樣品使用之。樣品進料使用電子絮凝槍使其達最小，且光譜使用284.8 eV處之C 1s峰作電荷附注。光譜以具±7°之光電子固態收集角之”最小區域模式”之收集碟記錄。

通過之能量及步驟規格(eV)對於測量光譜係93.9/0.4。其它之收集參數以光譜作電子記錄。所有光譜操作係以PHI-ACCESS軟體，5.4版為之。波峰區域使用整體背景測量。軟體中所提供之基本敏感性因子被用以計算原子百分率。檢測極限係~0.05原子百分率。

ESI樣品薄片上之水(pH7)之表面接觸角之測量

接觸角之測量係使用Kernco G-II型測角器(Kernco Instruments Co. Inc., 420 Kenazo street, El Paso, TX 79927)施行之。該儀器以由Kruss USA (9305-B Monroe Road, Charlotte, NC 28270)升級。此系統現在基本上係Kruss ACAMS-40自動接觸角測量系統。樣品以光纖光源照明，且滴液之影像被展現於錄影監測量。影像使用Kruss G40軟體展現於電腦螢幕，且接觸角之測量藉由錄影影像之數位累積而獲得之。水滴藉由微注射器施於壓模樣品片上，且小滴之體積約0.4微升。接觸角之測量藉由依循描述於Kruss USA提供之接觸角測量系統G40之操作程序所述之程序獲得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

ESI錠狀物阻塞趨勢之測量

ESI樣品錠 (125克-足以完全填充圓柱體) 被負載於不鏽鋼圓柱體 (120mm x 52mm直徑)內。圓柱體藉由將不鏽鋼管切半 (長度) 而建構之，且兩半之圓柱體藉由夾子保持在一起。圓柱體以TEFLON™塗覆紙作襯裡。被填充之圓柱體被載入樣品架，且引導活塞被置於圓柱體內錠狀物之頂部。活塞足部之直徑係50mm。活塞重量1.9lb，且5.0lb重量被置於活塞頭之頂部上，產生6.9lb之總力量。樣品被載入爐內，且樣品於45℃時填塞壓縮24小時。24小時後，樣品自爐移開。然後移除樣品重量，且樣品被冷卻至室溫 (至少1小時)。然後，小心拆除圓柱體。

所形成之聚合物圓盤 (其係藉由整夜壓製，一般係約50mm直徑及75-100mm之高度) 於二平板間使用Instru-Met/Sintech 電腦控制之Instron(其配有壓縮負載腔室)壓縮。Instron於1mm/分之速率以壓縮模式操作。圓盤被壓縮至錠狀物圓柱體被破壞為止，或至100lb之力量或50%之百分應變被達成為止。用以達成圓柱體被破壞所需之力量被記錄。

DSC(差式掃描量熱計)數據使用Perkin-Elmer DSC-7獲得。樣品被熔融壓縮成薄膜，且置於鋁鍋內。樣品於DSC內被加熱至180℃，且被保持4分鐘以確保完全熔融。然後將樣品以10℃/分鐘之速率冷卻至-30℃，且以10℃/分鐘之速率加熱至140℃。

Dynatup，斷裂韌性之指示，藉由ASTM D-3763-86測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

五、發明說明 (26)

量。

UST(上服伺溫度)使用Perkin Elmer TMA7型之熱機械
翁析器測定之。102克之探針力及5°C/分鐘之加熱速率被
使用之。探針穿透樣品之穿透率(為溫度之函數)被測量
。UST被定成穿透為1mm時之溫度。測試樣品係具有厚度
約2mm且直徑約5mm之碟片，其係藉由205°C時熔融處理
及空氣冷卻至室溫而製備之。

抗張性質係藉由AstM D638以0.2英吋/分鐘之測試速
率測定之。

Dynatup衝擊係藉由ASTM D3763-86測定之。

懸臂樑式衝擊(刻痕)藉由ASTM 256-81測試。

結晶熔融點(T_m)；玻璃轉移溫度(T_g)及結晶度藉由
差式掃描量熱計測定之。樣品以10°C/分鐘之速率加熱，
且結晶熔融點以吸熱峰觀察，記錄坡峰熔融點。此坡峰下
之能量之積分與100%之結晶基本聚合物(聚醯胺6, 100 J/g;
聚乙烯, 277 J/g; 聚丙烯, 209 J/g)已知者相比較。玻璃轉移
溫度以熱流回應之偏轉觀察之，且玻璃轉移溫度以熱流曲
線之中間點記錄之。

熔融溫度，T_m，係與結晶熔融溫度相同。

掃描電子顯微資料係藉由下列程序測定之。柱模抗張
測試樣品以刮刀刻之，其後浸入液態氮內。樣品以壓縮張
力模式斷裂之。鈹塗覆之樣品之冷凍斷裂形態以Hitachi
S-400 SEM(於10KV操作)檢測之。數位影像分析於一系列
之顯微圖片上施行之，以測定粒子大小及粒子大小分佈。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

範例 1

A. 製備 乙烯/辛烯/苯乙烯(EOS)均共聚物(57.9/27.5/ 14.6重量% E/S)

乙烯/1-辛烯/苯乙烯之均共聚物藉由使用(第三丁基醯胺基)二甲基(四甲基- h^5 -環戊二烯基)矽烷二甲基鈦(+4)催化劑及三(五氟苯基)硼烷共催化劑(其係1:1之比例)且依據下列一般程序製備。2公升之攪拌反應器被注以所欲量之混合烷溶劑(ISOPAR™-E, 可得自 Exxon Chemicals Inc.), 苯乙烯單體1-辛烯單體。氫被藉由分壓擴散(資料所示之壓力差)自75ml添加槽添加至反應器。反應器之內容物被加熱至所欲溫度, 其後於所欲壓力以乙烯飽和之。所欲量之催化劑及共催化劑於甲苯中混合, 所形成之溶液被轉移至催化劑添加槽, 且被注入反應器。

聚合反應以所需求之乙烯進行之。額外注入之催化劑及共催化劑(若被使用)以相同方式製備, 且週期性地加入反應器內。操作時間後, 聚合物溶液自反應器移除, 且以異丙基醇驟冷之。受阻型之酚抗氧化劑(IRGANOX™ 1010, 可得自 Ciba Geigy Corp.)被添加至聚合物溶液。蒸發物質於設定為120°C之真空爐內自聚合物移除約20小時。實質無規均共聚物被發現含有小量之非晶型聚苯乙烯同聚物。

實質無規 E/O/S均共聚物之製備條件

聚合物名稱	Isopar-E (克)	苯乙烯 (克)	乙烯 (Mpa)	辛烯 (克)	H ₂ (Δ mpa)	溫度 (°C)	時間 (分)	催化劑 (μ 莫耳)	抗氧化劑 (克)	產量 (克)
EOS-1	221	458	2.76	137	0.36	80	15	2.0		108
EOS-2	239	461	2.07	103	0.36	80	15	2.0		64.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

EOS聚合物EOS-1及EOS-2之性質如第1表所示。

B. 範例 1A(SEOS-1)之磺化作用

50克之EOS-1於1公升燒瓶內被溶於500毫升之二氯乙烷，混合物被加熱至83℃，至聚合物膨脹為止，然後添加100毫升之環己烷。磺化劑藉由於冰浴內冷卻100毫升二氯乙烯及添加7毫升之95%硫酸及23毫升乙酸酐而製備之。70毫升之此磺化劑被添加蚌燒瓶。且反應以迴流方式進行3.5小時。聚合於2L之甲醇沈澱，且進一步以甲醇清洗。聚合物被再次溶於900毫升之甲醇；40毫升之此溶液被置放一邊以作進一步分析用，剩餘之聚合物以50毫升之1.44M甲醇LiOH溶液於70℃時中和3小時。聚合物自2L甲醇清洗沈澱，且以甲醇清洗。硫之元素分析產生0.12%，或2.7莫耳%磺化作用。鋰之元素分析產生0.056重量%，或5.8莫耳%。此磺化聚合物其後稱為SEOS-1。

C. 範例 1A之磺化作用(SEOS-2)

如上述之磺化ESO-1所用之相同程序使用下述：50克聚合物(EOS-2)，500毫升二氯乙烷，50毫升環己烷，8毫升磺化劑。反應以50毫升之2-丙醇結束之。以70毫升之1.517M之甲醇LiOH溶液中和。硫分析：3.3莫耳%磺化作用。Li分析：2.6莫耳%之鋰。此磺化聚合物其後稱為SEOS-2。

D. 製備 乙烯/苯乙烯均共聚物(ES-1) (51.7/48.3 重量% 之 ES)

乙烯/苯乙烯共聚物於400加崙攪拌之半連續批式反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

器內製備。反應混合物由約250加崙之含有環己烷(85重量%)及異戊烷(15重量%)之混合物之溶劑所組成。於添加前，溶劑、苯乙烯及乙烯被純化以移除水及氧。苯乙烯內之抑制劑亦被移除之。惰性物質藉由以乙烯吹掃容器而移除之。容器以乙烯加壓控制至固化點。氫被添加以控制剛分子量。容器內之溫度被藉由改變容器上之套管水溫而控制至固化點。聚合反應前，容器被加熱至所欲之操作溫度，催化劑組份鈦：(N-1,1-二甲基乙基)二甲基(1-(1,2,3,4,5-eta)-2,3,4,5-四甲基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷醯胺基))(2-)N)-二甲基，CAS# 135072-62-7及三(五氟苯基)硼，CAS# 001109-15-5，改質之甲基鋁噁唑3A型，可得自CAS# 146905-79-5，被流量控制，且其莫耳比例各為1/3/5，被混合添加至容器。開始後，聚合反應以用以保持容器壓力所需之供應至反應器之乙烯進行之。於某些情況中，氫被添加至反應器頭部以保持與乙烯濃度有關之莫耳比例。操作終結時，催化劑流被停止，乙烯自反應器移除，且約100ppm之IRGANOX™抗氧化劑被添加至溶液，且聚合物與溶液隔離。所形成之聚合物藉由以溶器內之蒸氣汽提或使用脫蒸發壓出機與溶液隔離。於蒸氣汽提材料之情況中，於壓出裝置內需另外之處理以降低殘餘之濕氣及任何未反應之苯乙烯。

樣品編號	負載溶劑		負載之 苯乙烯		壓力		溫度	總添加 之氫	操作時間	溶液內之 聚合物 重量%
	Lbs	Kg	Lbs	Kg	Psig	kpa				
ES-1	841	381	662	300	105	724	C 60	克 34	小時 4.9	9.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

第1表

樣品	聚合物	苯乙烯%		乙烯%		辛烯%		硫化% ^a		Tg ^b	Tm ^c	結晶度 ^d
		重量	莫耳	重量	莫耳	重量	莫耳	重量	莫耳 ^e	°C	°C	%
1	1A (EOS-1)	14.6	5.7	57.9	84.3	27.5	10.0	0.12	2.7	-45	53	12
2	1B (EOS-2)	18.5	7.2	58	84.3	23.5	8.0	0.19	3.3	-40	48	7
3	1C (ES-1)	48.3	20.1	51.7	79.9	--	--	0.85	5.3	-12	42	5

a. 磺化程度係藉由元素分析測定之。

b. Tg係玻璃轉移溫度

c. Tm係結晶熔融溫度

d. 結晶百分率係以聚乙烯之277J/g之結晶熱為基準。

e. 磺化作用之莫耳百分率係被磺化之芳環之百分率。

摻合物之製備

各種聚合物之摻合物藉由真空爐中於80°C乾燥聚合物至少12小時，其後藉由熔融摻合方法或壓出方法摻合之。

熔融摻合方法

約200克之摻合組份先以手動混合，然後被饋入250cc之Haake Buchler混合器（於260°C平衡，且於60rpm操作）。供應溫度平衡典型上花費約10分鐘。一旦熔融溫度達240°C，混合被持續另外之3分鐘，如此，混合器內之總滯留時間約13分鐘。摻合物樣品於Wiley研磨器內研磨成細微顆粒。

壓出摻合方法

約200克摻合組份先以手工混合，然後以2 lb/小時(0.9072公斤/小時)之速率供應至C. W. Brabender 1英吋(2.54公分)逆轉之雙螺桿壓出機（其被設定為260°C，且以75rpm之螺桿速率操作）。壓出之摻合物被錠化以作為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

冰

五、發明說明 (32)

注模用。

各種摻合物之性質如第2表所示。

第 2 表

	摻合物編號								
	*	*	A*	B*	C	D*	E*	F	G
摻合組份									
聚合物 A;									
型式	1F ^a	--	1F ^a	1F ^a	1F ^a	1F ^a	1F ^a	1F ^a	1F ^a
重量%	100	0	70	75	75	75	75	75	90
聚合物 B;									
型式	--	1G ^b	1G ^b	1G ^b	1G ^b	1H ^c	1H ^c	1H ^c	1H ^c
重量%	0	100	30	20	20	25	20	20	0
聚合物 C;									
型式	--	--	--	EOS-1	SEOS-	--	ES-1	SES-1	SEOS-
重量%	0	0	0	5	1	0	5	5	2
					5				10
摻合方法	--	--	MB ^g	MB ^g	MB ^g	EB ^h	EB ^h	EB ^h	EB ^h
性質									
Tm(PA6) ^e , °C	220.7	--	220.2	--	--	220.2	220.2	221.1	--
Tm(PO) ^d , °C	---	165.2	163.3	--	--	--	--	--	--
PA XT% ^e	30.2	--	28.2	--	--	33.6	31.3	31.5	--
POXT% ^f	--	45.5	38.3	--	--	31.8	32.4	32.4	--

* 非本發明之範例

a. 聚醯胺 (耐綸6)

b. 聚丙烯

c. 線性低密度聚乙烯

d. Tm(PO)係作為聚合物B所用之聚烯烴相之熔融溫度

e. 聚醯胺相之結晶百分率

f. 聚烯烴相之結晶百分率

g. 熔融摻合

h. 壓出摻合

第3表係以電子掃描顯微鏡測得之摻合物內分散粒子大小。注模抗張樣品被以刮刀刮之，其後浸於液態氮內。樣品於壓縮張力模式中斷裂。鈹塗覆之樣品之冷凍形態以Hitachi S-400電子掃描顯微鏡(SEM)檢測，其係以10KV操作。數位影像分析於一系列之顯微相上施行，以測定粒子大小及粒子大小分佈。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

第 3 表

	摻合物編號					
	A*	B*	C	D*	E*	F
摻合物組成						
聚合物 A;						
型式	1F ^a	1F ^a	1F ^a	1F ^a		1F ^a
重量%	70	75	75	75	75	75
聚合物 B;						
型式	1G ^b	1G ^b	1G ^b	1H ^c	1H ^c	1H ^c
重量%	30	20	20	25	20	20
聚合物 C;						
型式	--	EOS-1	SEOS-1	--	ES-1	SES-1
重量%	0	5	5	0	5	5
摻合方法	MB ⁱ	MB ⁱ	MB ⁱ	EB ^j	EB ^j	EB ^j
性質						
Min. ^d ,um	0.37	0.22	0.21	0.24	0.25	0.25
Max. ^e ,mm	10.46	5.23	5.02	5.36	6.43	5.83
Mean ^f	2.84	1.13	1.37	1.72	1.80	1.55
D43 ^g	6.5	2.86	2.68	3.28	3.54	3.74
聚分散 ^h	2.29	2.53	1.96	1.91	1.97	2.41

*非本發明之實施例

- a. 聚醯胺 (耐綸6)
- b. 聚丙烯
- c. 線性低密度聚乙烯
- d. 最小直徑
- e. 最大直徑
- f. 平均直徑
- g. 體積平均粒子直徑，藉由電子掃描顯微術測量粒子大小及定粒子大小而測量之。體積平均粒子大小係使用下述方程式決定之：

$$D_{43} = [\sum NiDi^4] / [\sum niDi^3]$$
 其中Di係第i個粒子之直徑
- h. D_{43} /平均
- i. 熔融摻合
- j. 壓出摻合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

源

五、發明說明 (34)

第 4 表

	摻合物編號						
	A*	B*	C	D*	E*	F	G
摻合物組份							
聚合物A; 型式 重量%	1F ^a 70	1F ^a 75	1F ^a 75	1F ^a 75	75	1F ^a 75	1F ^a 90
聚合物B; 型式 重量%	1G ^b 30	1G ^b 20	1G ^b 20	1H ^c 25	1H ^c 20	1H ^c 20	-- 0
聚合物C; 型式 重量%	-- 0	EOS-1 5	SEOS-1 5	-- 0	ES-1 5	SES-1 5	SEOS-2 10
摻合方法	MB ^a	MB ^a	MB ^a	EB ^b	EB ^b	EB ^b	EB ^b
性質							
抗張模量 MPa	2620	2551	2482	2172	2344	2310	2620
屈服應力 MPa	49.6	55.8	51.7	52.4	54.5	54.5	62.1
屈服應變 %	3.1	3.6	3.7	3.8	3.7	3.9	4
斷裂應力 MPa	46.9	52.4	48.9	29.6	46.2	24.1	56.5
斷裂時之延伸率; %	6	5.9	8	16.3	9.4	13.3	9.8
斷裂能量 J	1691	1837	2552	5203	3073	4276	3756
Dyantup J	2.3	1.5	2.0	1.5	1.8	41.6	5.2
懸臂標式衝擊 J/m	74.7	38.4	58.7	48.0	48.0	85.4	78.5
Dynatup, 最大負載 kg	52.2	61.2	100.2	60.3	69.4	512.6	196.9

a. 熔融摻合

b. 壓出摻合

第 3 及 4 表之數據顯示磺化之均共聚物作為耐綸與聚丙烯或 LLPE 之摻合物之可相容劑。相較於無磺化均共聚物之摻合物，具有磺化均共聚物之摻合物具有小的顆粒大小及較佳之韌性。例如，於耐綸/pp 摻合物中，相較於摻合物 A (無磺化均共聚物)，具有磺化均共聚物之樣品 (摻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

合物C)顯示較小之pp顆粒大小之平均直徑，較高之斷裂能量，及於Dynatup測試之較高最大負載。相似地，於耐綸LLPE摻合物中，添加磺化均共聚物降低LLDPE之平均顆粒大小，且增加Dynatup測試之最大負載(比較摻合物D及摻合物F)。未磺化之均共聚物亦可作為可相容劑，但其比磺化均共聚物具較小之功效。

範例2

A. 製備乙烯/苯乙烯共聚物 (52重量%(22.6莫耳%)之苯乙烯)

反應器描述

所用之單一反應器係6加崙(22.7公升)之油套管之高壓釜自動攪拌槽反應器(CSTR)。具有Lightning A-320葉輪之磁偶合攪拌器提供混合。反應器於475 psig (3,275kpa)操作。處理流體於底部進入而自頂部流出。傳熱油於反應器套管循環以移除一些反應熱。自反應器流出後係微動流量計，其測量流動及溶液密度。反應器出口上之所有管線以50psi(344.7Kpa)蒸氣追蹤並隔離之。

程序

乙基苯溶劑於30psig(207kpa)被供應至小工廠。供應至反應器之供料藉由微動質流計測量。變速圖型泵控制流速。溶劑泵排放時，側流體被取得以提供催化劑注入管線及反應器攪拌器用之回沖流(各為1 lb/hr (0.45 kg/hr)，及0.75 lb/hr (0.34 kg/hr))。此等流體藉由差壓流量計測量，且藉由手動式調整微流針狀閥而控制之。未被抑制

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

之苯乙烯單體被供應至小工廠 (30 psig (207 kpa))。供應至反應 供料藉由微動質流計測量。變速圖型泵控制流速。苯乙烯流與剩餘之溶劑流混合。乙烯被供應至小工廠 (600psig (4,137 kpa))。於控制流動之研究閥前，乙烯流藉由微動質流計測量之。於乙烯控制閥出口處，Brooks流量計/控制器被用以將氫傳送至乙烯流體內。乙烯/氫之混合物與溶劑/苯乙烯流於週圍溫度混合之。溶劑/單體進入反應器時之溫度藉由套管上具有-5°C 二醇之熱交換器降至~5°C。流體進入反應器之底部。三組份之催化劑系統及其溶劑沖流亦於底部進入反應器，但係經不同於單體流之入口。催化劑組份之製備發生於惰性氛圍之套箱。稀釋之組份被置於氫墊圓柱體內且被注入處理區域內之催化劑操作槽。由此等操作槽，催化劑以活塞泵加壓，且流量以微動質流計測量。此等流體彼此混合且與催化劑沖流混合，其係於經由單一注射管線進入反應器前產生之。

於微動流量計測量溶液密度後，聚合反應藉由添加催化劑抑制劑 (混合溶液之水) 於反應器產物內而停止。其它聚合物添加劑可與催化劑抑制劑添加之。管線中之靜式混合器提供催化劑抑制劑及添加劑分散於反應器流出流體內。流體其後進入後反應器加熱器，其提供額外能量作為溶劑移除閃蒸。此閃蒸發生於沉出物流出後反應器加熱器時，且壓力於反應器壓力控制閥處由475psig (3,275 kpa)降至~250絕對壓力。此閃蒸聚合物進入熱油套

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (37)

管脫揮發器。約85%之揮發物質於脫揮發器內自聚合物移除。揮發物質自脫揮發器之頂部流出。流體以二醇套管之交換器冷凝，且進入真空泵區段，且被排至二醇套管溶劑及苯乙烯/乙烯分離容器。溶劑及苯乙烯自容器之底部移除，且乙烯自頂部移除。乙烯流以微動質流計測量分析其組成。測量排出之乙烯及計算溶劑/苯乙烯內之溶解氣體被用以計算乙烯轉化率。於脫揮發器內分離之聚合物以齒輪泵抽至ZSK-30脫揮發真空混合器。乾聚合物以單一股線流出壓出機。此股線於其經水浴拉伸時冷卻之。過量的水以空氣自股線吹掉，且股線以股線切割器切割成錠狀物。

所用之催化劑

鈦化合物	硼化合物 ^b 硼/鈦之比例	MMAO ^c Al/ti之比例
1型 ^a	1.25:1	10:1

a. 二甲基[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[(1,2,3,4,5-eta)-1,5,6,7-四氫-3-苯基-s-

反應器資料

	反應器溫度 °C	溶劑流量		乙烯流量		氫流量 SCCM	苯乙烯流量		排氣轉化率 %
		lb/hr	kg/hr	lb/hr	Kg/hr		lb/hr	kg/hr	
ES-2	86.4	28.3	12.84	2.5	1.13	17	10.5	4.76	92.4

所形成之乙烯/苯乙烯均共聚物含有52.4重量% (22.9莫耳%) 苯乙烯 (總); 52.0重量% (22.6莫耳%)，於均共聚物內; 1重量%之無規聚苯乙烯; 熔融指數 (I_2) 為1.0，且 I_{10}/I_2 之比值為7.5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (38)

B. 共聚物之磺化作用1. 無磺化作用 (0% 之磺化物作)2. 0.37 重量 % 之磺化作用

於裝配有機械攪拌器、迴流冷凝器及熱偶之 1000 毫升之四頸燒瓶內，上述 (A) 所製備之 100.0 克之乙烯-苯乙烯共聚物 (52 重量 % 苯乙烯，1.0 MI) 被溶於 600 毫升之 1,2-二氯乙烷。混合物被加熱 2 小時，至所有聚合物溶解。於各別之燒瓶內，100 毫升之二氯乙烷 (Aldrich, 99%) 及 8.7 克之乙酸酐 (0.085 莫耳) (Aldrich) 被混合。溶液於冰水浴中冷，且 5.5 克之濃縮硫酸 (0.0532 莫耳) 被滴入溶液內。乙醯基硫酸鹽被添加至溶解之乙烯/苯乙烯溶液，混合物變成紫色，而後呈棕色。反應於 60% 攪拌 2 小時。

3. 2.3 重量 % 之磺化作用

2 所用之相同程序被使用，但 17.8 克之乙酸酐 (0.175 莫耳) 及 11.3 克之濃縮硫酸 (0.1095 莫耳) 於磺化反應中使用之。中和作用以 c 部份所述般使用 14.4 克 (0.0657 莫耳) 之乙酸鋅-二氫化物 (Aldrich) 施行之。

4. 3.2 重量 % 之磺化作用

2 所用之相同程序被使用，但 35.7 克之乙酸酐 (0.35 莫耳) 及 22.6 克之濃縮硫酸 (0.219 莫耳) 於磺化反應中使用之。中和作用以 c 部份所述般使用 36.0 克 (0.16 莫耳) 之乙酸鋅-二氫化物 (Aldrich) 施行之。

C. 轉化成鋅鹽

於磺化反應 (B) 完成後，14.4 克 (0.0657 莫耳) 之溶於 60

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (39)

毫升甲醇之乙酸鋅-二氫化物 (Aldrich) 被添加。溶液轉成白色，且於60℃攪拌30分鐘。溶液自熱移除，聚合物於Waring Blender內以沈澱方式與甲醇隔離。聚合物被隔離且重複以甲醇清洗。聚合物被過濾，且於80℃真空爐內乾燥24小時。

對未磺化共聚物及磺化共聚物作各種性質之測定。結果如第5表所示。

第5表

操作	磺化重量%	UST ^b (TMA) °C	Tg ^c (DSC) °C	G'	
				20°C	180°C
1*	0	41	-13.2	5 x 10 ⁶	1 x 10 ⁴
2	0.37	102	-13.1	6 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶
3	2.3	172	-7.7	1 x 10 ⁷	2 x 10 ⁶
4	3.2	>190	2.8(弱) ^d	1 x 10 ⁸	1 x 10 ⁷

*非本發明之實施例

a. 以x-射線螢光測定之樣品內之總磺化重量% (-SO₃H)

b. 以熱機械分析測試之上服伺溫度

c. 以差式掃描量熱器測試之玻璃轉移溫度

d. 弱係指Tg轉移之強度明顯降低(相較於未磺化樣品而言)

如第5表所示，相較於未磺化之聚合物，磺化乙烯/苯乙烯共聚物之鋅鹽於熱阻性顯示大量之增加。上表面溫度，以TMA探針顯示1mm之穿透時之溫度測量，於磺化時大量增加。此等增加使磺化聚合物可被用於高熱彈性體應用。熱阻性進一步比較20℃及180℃之聚合物之G'值而顯示之。當溫度由20℃增至180℃時，未磺化之聚合物於模量展現大量之下降，而磺化離聚物顯示模量之些微減少。用於高熱彈性體應用之磺化之較佳程度係0.2與2.5重量%之間。相較於未磺化樣品，此等樣品模量上顯示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (40)

僅顯示些微變化，且顯示抗溫性上之明顯改良。

範例3

反應器描述

所用之單一反應器係6加崙(22.7公升)之油套管之高壓釜自動攪拌槽反應器(CSTR)。具有Lightning A-320葉輪之磁偶合攪拌器提供混合。反應器於475 psig (3,275kpa)操作。處理流體於底部進入而自頂部流出。傳熱油於反應器套管循環以移除一些反應熱。自反應器流出後係微動流量計，其測量流動及溶液密度。反應器出口上之所有管線以50psi(344.7Kpa)蒸氣追蹤並隔離之。

程序

乙基苯溶劑於30psig(207kpa)被供應。供應至反應器之供料藉由微動質流計測量。變速圖型泵控制流速。溶劑泵排放時，側流體被取得以提供催化劑注入管線及反應器攪拌器用之回沖流(各為1 lb/hr (0.45 kg/hr)，及0.75 lb/hr (0.34 kg/hr))。此等流體藉由差壓流量計測量，且藉由手動式調整微流針狀閥而控制之。未被抑制之苯乙烯單體被供應至小工廠(30 psig (207 kpa))。供應至反應供料藉由微動質流計測量。變速圖型泵控制流速。苯乙烯流與剩餘之溶劑流混合。乙烯被供應(600psig (4,137 kpa))。於控制流動之研究閥前，乙烯流於控制流量之研究閥前藉由微動質流計測量之。於乙烯控制閥出口處，Brooks流量計/控制器被用以將氫傳送至乙烯流體內。乙烯/氫之混合物與溶劑/苯乙烯流於週圍溫度混合之。溶劑/單體進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

五、發明說明 (41)

入反應器時之溫度藉由套管上具有 -5°C 二醇之熱交換器降至 $\sim 5^{\circ}\text{C}$ 。流體進入反應器之底部。三組份之催化劑系統及其溶劑沖流亦於底部進入反應器，但係經不同於單體流之入口。催化劑組份之製備發生於惰性氛圍之套箱。稀釋之組份被置於氮墊圓柱體內且被注入處理區域內之催化劑操作槽。由此等操作槽，催化劑以活塞泵加壓，且流量以微動質流計測量。此等流體彼此混合且與催化劑沖流混合，其係於經由單一注射管線進入反應器前產生之。

於微動流量計測量溶液密度後，聚合反應藉由添加催化劑抑制劑（混合溶液之水）於反應器產物內而停止。其它聚合物添加劑可與催化劑抑制劑添加之。管線中之靜式混合器提供催化劑抑制劑及添加劑分散於反應器流出流體內。流體其後進入後反應器加熱器，其提供額外能量作為溶劑移除閃蒸。此閃蒸發生於沉出物流出後反應器加熱器時，且壓力於反應器壓力控制閥處由475psig (3,275 kpa)降至 ~ 250 絕對壓力。此閃蒸聚合物進入熱油套管脫揮發器。約85%之揮發物質於脫揮發器內自聚合物移除。揮發物質自脫揮發器之頂部流出。流體以二醇套管之交換器冷凝，且進入真空泵區段，且被排至二醇套管溶劑及苯乙烯/乙烯分離容器。溶劑及苯乙烯自容器之底部移除，且乙烯自頂部移除。乙烯流以微動質流計測量分析其組成。測量排出之乙烯及計算溶劑/苯乙烯內之溶解氣體被用以計算乙烯轉化率。於脫揮發器內分離之聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (42)

合物以齒輪泵抽至ZSK-30脫揮發真空混合器。乾聚合物以單一股線流出壓出機。此股線於其經水浴拉伸時冷卻之。過量的水以空氣自股線吹掉，且股線以股線切割器切割成錠狀物。

所用之催化劑

	鈦化合物 型式	硼化合物		MMAO ^c Al/Ti比例
		型式	硼/Ti比例	
ES-3	A ^a	I ^d	3.51:1	6:1
ES-4	A ^a	II ^b	1.24:1	10:1

- a. 二甲基[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[(1,2,3,4,5-eta)-1,5,6,7-四氫-3-苯基-s-茛-1-基矽烷醯胺基(2-)-N]-鈦
 b. 雙氫化牛脂烷基甲基銨四(五氟苯基)硼酸鹽
 c. 改質之甲基鋁噁唑，可得自Akzo Nobel之MMAO-3A
 d. 三[五氟苯基]硼烷

反應器資料

	反應器溫度 °C	溶劑流量		乙烯流量		氫流量 SCCM	苯乙烯流量		排氣轉化率 %
		lb/hr	kg/hr	lb/hr	Kg/hr		lb/hr	kg/hr	
ES-3	79	41	18.6	2.18	9.9	3.2	21.0	10.5	96.97
ES-4	86	28.3	1.29	2.48	1.13	17.0	10.5	5.25	92.28

乙烯/苯乙烯均共聚物具有下列性質。

	苯乙烯 ^a %		乙烯 ^a %		總苯乙烯 ^b 重量%	aPS ^c 重量%	密度 g/cc	熔融指數 I ₂	I ₁₀ /I ₂
	重量	莫耳	重量	莫耳					
ES-3	72	41	28	59	73	3	0.99	1.0	8.95
ES-4	52	22.6	48	77.4	52.4	1	0.95	1.0	7.61

- a. 共聚物中組份之量
 b. 共聚物中苯乙烯之量+無規聚苯乙烯中之苯乙烯之量
 c. 在聚合產物中的無規聚苯乙烯之量

B.ES-3之磺化作用

200.0克之ESI錠(圓柱錠，3mm之高度及1.5mm之直徑之乙烯/苯乙烯共聚物，含有72%苯乙烯及3%aPS且具有1.0I₂ MI)被負載於1,000毫升之四頸玻璃反應壺(其配有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (43)

不鏽鋼機械攪拌器、壓力計、溫度計及出口，其係連接至真空/氣體歧管)。反應壺以氮沖涮，然後被抽氣至25 torr。於個別之玻璃容器，氮氣中之20%氣態三氧化硫溶液被製備。三氧化硫係藉由加熱燃燒之硫酸(30%之購自Aldrich Chemical Co. 之Oleum)至95°C，收集製得之三氧化硫蒸氣。反應壺內之機械攪拌器被起始且於足夠速率時操作之，如此聚合物錠之快速回轉被達成。三氧化硫/氮之混合物被藉由計量且經由針式閥緩慢轉移至反應壺，而同時監測反應容器之蒸氣壓。此範例中，三氧化硫混合物被吹入反應混合物，至0.50克(6.25毫莫耳)之三氧化硫已被輸送為止。於添加三氧化硫之後，反應被攪拌1分鐘，然後反應腔室被抽氣。於反應腔室抽氣後，磺化之ESI錠以氮氣重複沖涮之。

C. 中和B之磺化ES-3

範例3B之錠化物以將氮吹入抽氣之反應腔室而中和之。此係藉由使反應容器抽氣至25 torr後磺化而完成之。然後氮氣被吹入反應腔室至壓力約為500 torr被觀察到為止(大過量之氮)。中和反應係瞬間，且約5秒後，腔室被再次抽氣且以氮沖涮。ESI錠之 SO_3NH_4^+ 之含量以x-射線螢光測定，且被發現為2200ppm。

D. 磺化且中和ES-3

於此範例中，200克之ESI錠(ES-3:72重量%苯乙烯，3重量%Aps，1.0 I_2 MI)以範例3B所述者磺化，但三氧化硫混合物被吹入反應腔室內至0.20克(2.5毫莫耳)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (44)

已被輸送為止。樣品如範例3C所述般以氨中和。ESI錠之 SO_3NH_4^+ 之含量以x-射線螢光測定，且被發現為610ppm。

E.ES-4之磺化及中和

於此範例中，200克之ESI錠（ES-4:52重量%苯乙烯，1.0重量% aPS，1.0 I_2 MI）以範例3B所述者磺化。樣品如範例3C所述般以氨中和。ESI錠之 SO_3NH_4^+ 之含量以x-射線螢光測定，且被發現為1200ppm。

F.ES-3之磺化及中和

於此範例中，200克之ESI錠（ES-3:72重量%苯乙烯，3重量% aPS，1.0 I_2 MI）以範例3B所述者磺化，但三氧化硫混合物被吹入反應腔室內至0.20克（2.5毫莫耳）已被輸送為止。磺化反應後，未中和之錠化物自反應腔室移除且被倒入1M之乙酸鋅水溶液。30秒後，錠化物藉由過濾隔離且於真空爐內乾燥。ESI錠之 $-\text{SO}_3\text{Zn}$ 之含量以x-射線螢光測定，且被發現為450ppm。

G.ES-3之磺化及中和

於此範例中，200克之ESI錠（ES-3:72重量%苯乙烯，3重量% aPS，1.0 I_2 MI）以範例3B所述者磺化，但三氧化硫混合物被吹入反應腔室內至0.20克（2.5毫莫耳）已被輸送為止。樣品如範例3C所述般以氨中和。ESI錠之 SO_3NH_4^+ 之含量以x-射線螢光測定，且被發現為16ppm。

各種樣品之阻塞趨勢使用測試方法中所述之錠化物阻塞方法研討之。滑石(Microtalc MP 12-50-Specialty Minerals Inc.)被乾燥添加至錠化物且於250毫升之玻璃瓶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (45)

內搖動。表面磺化被發現大量降低聚合物錠化物之阻塞趨勢。

結果如第6表所示。

第6表

樣品	共聚物內之 苯乙烯含量 %		-SO ₃ ⁻ M ⁺ **		相對離子 "M"	滑石 ppm	破裂所需之 力量	
	重量	莫耳	ppm	莫耳%			lb	Kg
範例3C	72	41	2200	0.13	NH ₄ ⁺	2000	6.4	2.9
未磺化之 d ES-3*	72	41	0	0	--	2000	>100	>45.4
範例3D	72	41	610	0.037	NH ₄ ⁺	5000	7.7	3.5
範例3F	72	41	490	0.029	Zn ²⁺	5000	14.3	6.49
未磺化之 d ES-3*	72	41	0	0	--	5000	29.1	13.2
範例3E	52	23	1200	0.063	NH ₄ ⁺	5000	7.2	3.3
未磺化之 d ES-4*	52	23	0	0	NH ₄ ⁺	5000	>100	>45.2

*非本發明之範例

**總聚合物內含有-SO₃⁻M⁺基之聚合物單元之莫耳%

第6表之資料顯示表面磺化可被用以降低聚合物錠狀物之阻塞趨勢。

接觸角之測量

表面磺化之ESI之水可濕潤性藉由測量水與磺化ESI板間之接觸角評估之。表面磺化被發現明顯改良樣品之水可濕潤性。

第7表

樣品	% -SO ₃ ⁻ M ⁺ *		水接觸角 (pH7)
	ppm	莫耳	
未磺化ESI-4	0	0	92°
範例3C	2200	0.13	18°
範例3D	610	0.037	15°
範例3G	16	0.001	76°

*總聚合物內含有-SO₃⁻M⁺基之聚合物單元之莫耳%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (46)

由此等資料明顯看出非常低程度之磺化 (16ppm) 對水之濕潤 ESI 樣品表面之能力具有功效。表面極性之增會造成較佳之可上漆性，改良玻璃及金屬之附著性，及增加對汽油及其窗有機溶劑之抗性。

x-射線光譜(XPS)

磺化 ESI 錠以 XPS 檢測以證實磺化作用僅發生於 ESI 錠及板之表面。範例 1B 之個別錠狀物之外表面被檢測。錠狀物被切半，且錠狀物之內側核以 XPS 觀查。

第 8 表

樣品	原子百分率之XPS濃度 (莫耳%)				
	碳	氧	硫 -SO ₃ ⁻ M ⁺	氮	氟
範例 3C (表面)	40.4	32.5	9.2 (42.9)	15.7	1.6
範例 3C (內側)	99.5	0.5	0 (0)	0	0

*總聚合物內含有 -SO₃⁻M⁺ 基之聚合物單元之莫耳%

此等結果顯示磺化作用主要發生於 ESI 錠之表面。其亦顯示被用以密封反應器之反應壺之 TEFLON 油脂有些微污染。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 經磺化之實質無規共聚體，具該共聚體之摻合物以及由之所製成之物品)

本發明係有關磺化之實質無規均共聚物，其係由包含下述之單體組份所製得：1至65莫耳%之(a)至少一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或(b)至少一受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體，或(c)至少一乙烯基或亞乙烯基芳族單體與至少一受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體之混合物，及35至99莫耳%之至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴；及選擇性之0至20莫耳%之含有4至20個碳原子之二烯；其中該磺化之均共聚物含有至少一以化學式- $\text{SO}_3\text{-M}$ 表示之基團之部份，其中M係氫或離子形式之第1,7

(接下頁)

英文發明摘要(發明之名稱： Sulfonated Substantially Random Interpolymers, Blends Therewith and Articles Made Therefrom)

The present invention pertains to sulfonated substantially random interpolymers made from monomer components comprising from 1 to 65 mole percent of (a) at least one vinyl or vinylidene aromatic monomer, or (b) at least one hindered aliphatic or cycloaliphatic vinylidene monomer, or (c) a combination of at least one vinyl or vinylidene aromatic monomer and at least one hindered aliphatic or cycloaliphatic vinylidene monomer, and from 35 to 99 mole percent of at least one aliphatic α -olefin having from 2 to 20 carbon atoms; and optionally, from 0 to 20 mole percent of a diene containing from 4 to 20 carbon atoms; wherein the sulfonated interpolymers contains at least one mer (or moiety) of a group represented by the formula $-\text{SO}_3\text{M}$ where M is hydrogen or a group 1, 7 or 12 metal in ionic form or combination thereof. The present invention also pertains to blends of these polymers with polyamides and polyolefins. These blends are useful as materials which can be formed into a wide variety of plastic articles which take advantage of the combination of toughness, heat resistance, and solvent resistance. The present invention also pertains to articles prepared from substantially random interpolymers which are surface sulfonated.

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(承上頁)

或12族之金屬，或其等之混合物。本發明亦係有關此等聚合物與聚醯胺及聚烯烴所成之摻合物。此等摻合物可作為可被形成各種不同塑膠物件之材料，其利用結合韌性、熱阻性及抗溶劑性之優點。本發明亦係有關由表面被礦化之實質無規均共聚物製成之物件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：)

六、申請專利範圍

1. 一種實質無規均共聚物，其具有磺化芳族或環脂族環或環化聚合物主幹或其等之混合物，該均共聚物包含：

(1) 1至65莫耳%之聚合物單元，其係衍生自(a)至少一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或(b)至少一含有芳族環之乙烯基或亞乙烯基芳族單體與至少一受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體之混合物；及

(2) 35至99莫耳%之聚合物單元，其係衍生自至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴；及

(3) 0至20莫耳%之聚合物單元，其係衍生自含有4至20個碳原子之二烯；且

其中該均共聚物內所含之聚合物單元之0.1至65莫耳%係含有一或多種以化學式 $-\text{SO}_3-\text{M}$ 表示之基團，其中M係氫， NH_4^+ ，或離子形式之第1,7或12族之金屬。

2. 如申請專利範圍第1項之磺化實質無規均共聚物，其中

(i) 組份(1)係衍生自苯乙烯或乙烯基甲苯；

(ii) 組份(2)係衍生自具有2至10個碳原子之 α -烯烴或其等之任何混合物；及

(iii) 化學式 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 中之M係氫、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Mn^{++} 、 Zn^{++} 、 Cu^+ 或 Cu^{++} 。

3. 如申請專利範圍第1項之磺化實質無規均共聚物，其中

(i) 組份(1)係衍生自苯乙烯；

(ii) 組份(2)係衍生自乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、辛烯-1或其等之任何混合物；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

(iii) 化學式 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 中之 M 係氫、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 或 Zn^{++} 。

4. 如申請專利範圍第3項之磺化實質無規均共聚物，其包含

(i) 1至50莫耳%之衍生自組份(1)之聚合物單元；

(ii) 50至99莫耳%之衍生自組份(2)之聚合物單元；及

(iii) 0至10莫耳%之衍生自組份(3)之聚合物單元；及

(iv) 該聚合物含有0.5至50莫耳%之以化學式 $-\text{SO}_3^-\text{M}$ 表示之基團。

5. 如申請專利範圍第3項之磺化實質無規均共聚物，其包含

(i) 1至50莫耳%之衍生自組份(1)之聚合物單元；

(ii) 50至99莫耳%之衍生自組份(2)之聚合物單元；及

(iii) 0莫耳%之衍生自組份(3)之聚合物單元；及
該聚合物含有0.5至10莫耳%之以化學式 $-\text{SO}_3^-\text{M}$ 表示之基團。

6. 一種聚合物之可相容摻合物，包含：

(A) 1至99重量%之至少一種聚醯胺；

(B) 1至99重量%之至少一種無衍生自芳族乙烯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

或亞乙烯基芳族單體之單體單元之烯烴聚合物；及

(C) 1至99重量%之至少一種實質無規均共聚物，
其具有磺化芳族環且係由含有下述者之單體組份製得：

(1). 1至65莫耳%之聚合物單元，其係衍生自(a)
至少一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或(b)至少一含有芳族環之乙烯基或亞乙烯基芳族單體與至少一受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體之混合物；及

(2). 35至99莫耳%之聚合物單元，其係衍生自至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴；及

(3). 0至20莫耳%之聚合物單元，其係衍生自含有4至20個碳原子之二烯；且

其中該均共聚物內所含之聚合物單元之0.05至100莫耳%係含有一或多種以化學式 $-\text{SO}_3\text{-M}$ 表示之基團，其中M係氫， NH_4^+ ，或離子形式之第1,7或12族之金屬。

7. 如申請專利範圍第6項之摻合物，其中該摻合物中，0.05至25莫耳%之該芳族環含有以 $-\text{SO}_3\text{-M}$ 表示之取代基。

8. 如申請專利範圍第6項之摻合物，其中組份(C3)係以0莫耳%之量存在。

9. 如申請專利範圍第8項之摻合物，其中

(i) 組份(C1)係苯乙烯或乙烯基甲苯；及

(ii) 組份(C2)係乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、辛烯-1或其等之任何混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第8項之摻合物，其中

- (i) 組份(1)係衍生自苯乙烯；
- (ii) 組份(2)係衍生自乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1、辛烯-1或其等之任何混合物；及
- (iii) 化學式 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 中之M係氫、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 或 Zn^{++} 。

11. 一種改質均共聚物組成物，其具有上服伺溫度高於未改質之均共聚物至少 5°C ，該未改質均共聚物包含：

(A) 1至65莫耳%之聚合物單元，其係衍生自至少一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體；

(B) 35至99莫耳%之聚合物單元，其係衍生自至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴；該未改質聚合物係自下述者形成

(I) 使未改質之均共聚物行磺化作用，如此供含有0.1至5重量% $-\text{SO}_3\text{H}$ 基之磺化均共聚物；及

(II) 使步驟(I)之磺化均共聚物與 NH_4^+ 或第1, 2, 7, 11或12族之金屬化合物反應，其能使至少一些側 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基轉化成 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 基，其中M係 NH_4^+ 或第1, 2, 7, 11或12族之金屬。

12. 如申請專利範圍第11項之組成物，其中

- (i) 該乙烯基或亞乙烯基芳族單體係苯乙烯；及
- (ii) 該脂族 α -烯烴具有2至10個碳原子之 α -烯烴或其等之任何混合物；
- (iii) 化學式 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 中之M係氫、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

六、申請專利範圍

、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Mn^{++} 、 Zn^{++} 、 Cu^+ 或 Cu^{++} ；及

(iv) 該磺化聚合物含有0.2至2.5重量%之 $-SO_3^-$ 基

。

13. 如申請專利範圍第11項之組成物，其中

(i) 該乙烯基或亞乙烯基芳族單體係苯乙烯；及

(v) 該脂族 α -烯烴係乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、辛烯-1或其等之任何混合物；

(vi) 化學式 $-SO_3^-M^+$ 中之M係氫、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{++} 、 Mg^{++} 或 Li^+ 。

14. 一種表面磺化物件，其係由實質無規均共聚物，包含

(1) 1至65莫耳%之聚合物單元，其係衍生自(a)至少一種乙烯基或亞乙烯基芳族單體，或(b)至少一含有芳族環之乙烯基或亞乙烯基芳族單體與至少一受阻型脂族或環脂族之亞乙烯基單體之混合物；及

(2) 35至99莫耳%之聚合物單元，其係衍生自至少一具有2至20個碳原子之脂族 α -烯烴；及

(3) 0至20莫耳%之聚合物單元，其係衍生自含有4至20個碳原子之二烯；且

其中該均共聚物內所含之聚合物單元之0.001至30莫耳%係含有一或多種以化學式 $-SO_3-M$ 表示之基團，其中M係氫， NH_4^+ ，或離子形式之第1, 2, 7, 11或12族之金屬。

15. 如申請專利範圍第14項之物件，其中

(i) 組份(1)係衍生自苯乙烯或乙烯基甲苯；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

六、申請專利範圍

(ii) 組份(2)係衍生自具有2至10個碳原子之 α -烯烴或其等之任何混合物；及

(iii) 化學式 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 中之M係氫、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Mn^{++} 、 Zn^{++} 、 Cu^+ 或 Cu^{++} 。

16. 如申請專利範圍第14項之物件，其中

(i) 組份(1)係衍生自苯乙烯；

(ii) 組份(2)係衍生自乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、辛烯-1或其等之任何混合物；及

(iii) 化學式 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 中之M係氫、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{++} 、 Mg^{++} 或 Li^+ 。

17. 如申請專利範圍第16項之物件，其中

(i) 1至50莫耳%之衍生自組份(1)之聚合物單元；

(ii) 50至99莫耳%之衍生自組份(2)之聚合物單元；及

(iii) 0至10莫耳%之衍生自組份(3)之聚合物單元；及

(iv) 該聚合物含有0.1至3莫耳%之以化學式 $-\text{SO}_3^-$ M表示之基團。

18. 如申請專利範圍第16項之物件，其中

(i) 1至65莫耳%之衍生自組份(1)之聚合物單元；

(ii) 35至99莫耳%之衍生自組份(2)之聚合物單元；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

六、申請專利範圍

(iii) 0莫耳%之衍生自組份(3)之聚合物單元；及

該聚合物含有0.1至1莫耳%之以化學式 $-\text{SO}_3^-\text{M}$ 表示之基團。

19. 如申請專利範圍第18項之物件，其係錠狀、片狀或膜狀之形式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄