

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

加拿大國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☒無主張優先權
西元一九九九年九月二十日 2,282,900

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

於其態樣中之一中，本發明係有關一種經鹵化丁基聚合物。其另一態樣中，本發明係有關一種製造丁基聚合物之方法。

丁基聚合物或橡膠係為技藝界所熟知，尤其是用以製造輪胎。

此外，經鹵化丁基橡膠之用途係已知，因為該種橡膠具有特佳之膠黏性、撓曲強度、使用壽命及相對於空氣及水的不可滲透性。

儘管如此，仍有改善之空間。詳言之，隨著製造廠商對於持續增加使用期限之保證，仍需要延長輪胎之使用壽命。此種情況導致改善該輪胎成分之性質的需求，包括橡膠(例如經鹵化之丁基橡膠)成分。此者於輪胎翻新時變得特別重要。

因此，技藝界仍需要一種具有--尤其是--改良之熟化及/或時效化性質的經鹵化丁基橡膠。

本發明之目的是提出一種新穎之經鹵化丁基聚合物。

本發明另一目的係提出一種新穎之製造經鹵化丁基聚合物的方法。

本發明另一目的係提出一種自經鹵化丁基聚合物衍生之新穎硫化橡膠。

是故，於其一態樣中，本發明提出一種經鹵化之丁基聚合物，其具有改良之熟化及/或老化性質，該丁基聚合物係由包含 C_4 至 C_8 單烯烴單體、 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及苯乙烯單體之單體混合物所衍生。

五、發明說明 (2)

其另一態樣中，本發明提出一種製備經鹵化丁基聚合物的方法，該聚合物具有改良之熟化及/或老化性質，該方法係包括下列步驟：

使包含 C_4 至 C_8 單烯烴單體、 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及
5 苯乙烯單體之單體混合物與觸媒系統接觸，以產製三聚物；及

使該三聚物鹵化，而製得該經鹵化丁基聚合物。

其另一態樣中，本發明係提出一種自可硫化混合物衍生之硫化橡膠，該混合物係包含：自包含 C_4 至 C_8 單烯烴單
10 體、 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及苯乙烯單體之單體混合物衍生經鹵化之丁基聚合物；填料；及硫化劑。

因此，本發明有關一種丁基橡膠聚合物。本發明所使用之"丁基橡膠"、"丁基聚合物"及"丁基橡膠聚合物"皆可交換，各表示藉著使包含 C_4 至 C_8 單烯烴單體、 C_4 至 C_{14}
15 多烯烴單體及苯乙烯單體之單體混合物進行反應所製備之聚合物。

意外地發現自包含 C_4 至 C_8 單烯烴單體、 C_4 至 C_{14} 多
烯烴單體及苯乙烯單體之單體混合物衍生之三聚物進行鹵化產生之聚合物具有較自包含 C_4 至 C_8 單烯烴單體及 C_4 至
20 C_{14} 多烯烴單體之單體混合物衍生之共聚物進行鹵化所製之聚合物改善的性質。改良之性質係包括較快地熟化、較高之最大轉矩、相對安定之時間模數、改良之熱風時效化性質及改良之老化撓曲性質。相信此等改良之性質係因為該聚合物主鏈中之苯乙烯部分與添加以使該經鹵化丁基橡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (5)

由溶液聚合或淤漿聚合方法製造。聚合以於懸浮下進行為佳(淤漿方法)。製造丁基橡膠之其他資料參照例如以下參考資料之任一者：

1. Ullmann 氏工業化學百科全書(第五版，完全修訂版，第 5 A23 冊;Elvers 等人改編)
2. "烯烴之陽離子性聚合：決定性之目錄"Joseph P. Kennedy (John Wiley & Sons, Inc. © 1975)；及
3. "橡膠技藝學"(第三版)，Maurice Morton，第 10 章(Van Nostrand Reinhold Company © 1987)。

- 10 該丁基聚合物隨之依習用方式經鹵化。參照例如美國專利第 5,886,106 號。因此，該經鹵化丁基橡膠可藉著使用鹵化劑諸如氯或溴--以溴為佳--處理細粉狀丁基橡膠，或藉著於混合裝置中充分混合溴化劑諸如 N-溴丁二醯亞胺與先前製造之丁基橡膠以製造經溴化丁基橡膠而產製。
- 15 或該經鹵化丁基橡膠可藉著使用對應之溴化劑處理先前製造之丁基橡膠於適當之有機溶劑中的溶液或分散液而製造。細節參照 Ullmann 氏工業化學百科全書(第五版，完全修訂版，第 A23 冊；Elvers 等人改編)及"橡膠技藝學"(第三版)，Maurice Morton，第 10 章(Van Nostrand
- 20 Reinhold Company © 1987)。可控制此方法中之鹵化量，使得最終三聚物具有前述較佳鹵素量。將鹵素附加於該聚合物之特定模式不特別限制，熟習此技藝者確知可使用除前述者以外之模式，而達到本發明之優點。

本發明經鹵化丁基橡膠可用於製造經硫化之橡膠產

五、發明說明 (6)

物。例如，可使用之硫化橡膠可藉著混合經鹵化之丁基橡膠與碳黑及/或其他已知成分(添加劑)及並使用習用之熟化劑依習用方式使該混合物進行交聯而製造。

- 現在參照以下實施例說明本發明具體實例，其應係用以說明而不限制本發明範圍。實施例中，"pbw"意指重量份數，而"phr"意指每 100 重量份數橡膠或聚合物產物中之重量份數。

實施例

實施例 1-7

- 10 實施例中，使用異丁烯(IB, Matheson, 99 百分比)及甲基氯(MeCl, Matheson, 99 百分比)作為標準物。異戊間二烯(IP, Aldrich 99.9 百分比)、對-甲基苯乙烯(p-MeSt, Aldrich 97 百分比)及苯乙烯(St, Aldrich 99 百分比)於使用之前通經第三丁基兒查酚移除器。使用三氯化鋁
- 15 (Aldrich 99.99 百分比)、硬脂酸(NBS, 工業級)及氧化鋅(Midwest Zinc Co., 工業級)作為標準物。

所有聚合皆於 Mbraun MBTM 150B-G-1 乾燥箱中進行。

- 藉著結合約 1 克 AlCl₃ 與 100 毫升 MeCl 以製備飽和觸媒溶液。該溶液於-30°C 溫度下攪拌 30 分鐘之時間。
- 20

根據表 1 所記錄之濃度將 IB、IP、p-MeSt 及 St 置入 2 公升裝置有不銹鋼攪拌器及熱偶之折流玻璃反應器中。該含有單體之反應器冷卻至-95°C，之後將 10 毫升觸媒溶液導入該反應器中。進行聚合直至達到最高溫度。於反應器

五、發明說明 (7)

中添加 10 毫升乙醇以終止聚合。該聚合物係藉著溶於己烷中而回收，之後藉乙醇凝結。聚合物於 40°C 真空爐中乾燥，直至達到定重。

顯然實施例 1 中既未使用 p-MeSt，亦未使用 St。是故，此實施例僅供作對照用，而不在本發明範圍內。

分子量及分子量分佈係由裝置有紫外光(U.V.)及 Raman 紅外光(R.I.)偵測器之 GPC 使用保溫於 35°C 之 Waters Ultrastyrigel 管柱(100, 500, 10^3 , 10^4 , 10^5 及 10^6 埃)測定。移動相少為 1 毫升/分鐘流速之四氫呋喃。流速係使用元素硫作為內部標記而偵測。該儀器係使用 14 個窄幅 MWD PS 標準校正。分子量平均值係使用一般校正原理(Universal Calibration Principle)使用 $K_{PSi}=1.12 \times 10^{-4}$ dl/g, $\alpha_{PSi}=0.725$, $K_{PIB}=2.00 \times 10^{-4}$ dl/g 且 $\alpha_{PIB}=0.67$ 。硬脂酸鈣、ESBO 及 EXO 值係由 FTIR 決定。依習用方式得到 500 MHz ^1H NMR 光譜，所得之光譜的評估係依習用方式進行--參照例如(i)Chu 等人，巨分子 18, 1423(1985)及(ii)Chu 等人，橡膠化學技術，60, 626(1987)。溴含量係由氧燒瓶燃燒測定，而 Tg 值係由 DSC 決定。熱風時效化研究係根據 ASTM-D573-81 進行。

圖 1 及 2 係個別說明 p-MeSt 三聚物(實施例 4)及 St 三聚物(實施例 7)之 GPC 層析圖的 R.I.及 U.V.(256 毫微米)軌跡。該 R.I.及 U.V.軌跡提供有關聚合物組成之均勻性的資料，以分子量之函數表示。該 R.I.信號係與聚合物鏈之總質量成比例。該 U.V.信號係與摻入鏈中之芳族單體單元數

五、發明說明 (8)

目成比例，因為 IB 及 IP 單元於 256 毫微米下之 U.V.吸光度在與芳族環比較之下可忽略。

該 p-MeSt 三聚物之 R.I.及 U.V.軌跡顯然接近完全重疊。與具有特定分子量分率之 p-MeSt 含量成比例之 U.V./
5 R.I.比例於整體分子量範圍內基本上係為固定值。此等結果確定 IB 及 p-MeSt 相對於經異丁烯封端之而為增長中之陽離子的反應性極為相似。

相反地，該 St 三聚物具有未重疊之 U.V.及 R.I.軌跡。
該 U.V./R.I.比例--即聚合物之苯乙烯含量在分子量降低(洗
10 提體積增加)時增加約四倍，表示 St 係作為鏈轉移劑，對於經 IB 封端而增長中之陽離子具有較 IB 低之反應性。

前述分析確定形成任意共聚物。

所製造之每一批聚合物產物皆依以下方式進行溴化。

該聚合物產物係溶解於己烷中，以製造聚合物膠泥，
15 於其中添加 0.08 phr 經辛基化之二苯基胺(ODPA)及 0.017 phr Irganox™ 1010。之後，汽提該膠泥之溶劑，並研磨乾燥。

形成之均勻橡膠再次切片，再溶於己烷中。所製造之
聚合物膠泥移至裝置有機械攪拌器及兩個注射口的 12 公
20 升回流反應器中。該膠泥容器以己烷及二氯甲烷淋洗。添加水於反應器，混合物攪拌數分鐘。

聚合物產物之溴化係藉著注射適量之溴於反應器中而
起始。反應時間經過 4 分鐘之後，藉著注射苛性鹼溶液
(6.4 重量百分比 NaOH)而終止。該混合物再攪拌 10 分

五、發明說明 (9)

鐘，之後於混合物中添加含有 0.25 phr 經環氧化大豆油 (ESBO)、0.02 phr ODP A 及 0.003 phr Irganox™ 1076。該經溴化之橡膠混合物洗滌三次，之後於蒸汽汽提之前添加其他 ESBO(0.65 phr)及硬脂酸鈣(1.5 phr)於該膠泥中。該

5 聚合物最後於熱磨機上乾燥。

溴濃度、橡膠濃度(固體)、水含量及反應時間皆保持定值。溴化期間，使用 30 體積百分比之二氯甲烷作為極性輔溶劑，以於反應程度上得到改良之控制，因而於所有經溴化聚合物產物中得到相同之經溴化結構濃度(約 1.0 莫耳百分比)。該經溴化三聚物中之安定劑及抗氧化劑濃度係保持定值。硬脂酸鈣濃度係設定於 1.5 phr，而 ESBO 濃度係設定於 0.9 phr。

經溴化三聚物之組成--由 500 MHz HNMR 測定--係記錄於表 2 中。溴化之前及之後所測定之 p-MeSt 及 St 含量基本上彼此相同。根據此項結果，該三聚物中主要經溴化結構之量較對照組中低，並隨著 p-Me-St 或 St 含量之增加而降低。相信此種情況係表示除 1,4-IP 鏈化之外，芳族環亦進行溴化。經溴化芳族環之存在係由質量餘額估計：試樣之溴總含量減去附接於 1,4-IP 單元之溴量。試樣之溴總含量係藉氧燒瓶燃燒測定。此外，附接於 1,4-IP 單元之溴量係由 HNMR 結果計算。詳言之，該計算係由含溴結構之總和衍生：Exo.+Rearr.Exo.+Endo.+經氫溴化--參照圖 3，說明各種含溴之結構。此等結果係記錄於表 3。

參照表 3，兩個溴含量值合理地配合實施例 2，表示芳

五、發明說明 (10)

族環之溴化可忽略。個別參照實施例 3 及 4，兩個溴含量值偏離表示該芳族環進行溴化。該兩值之間的偏離甚至比苯乙烯三聚物的情況(即實施例 5-7)更明顯。此種情況佳不令人意外，因為就立體阻礙之觀點而言，當係為苯乙烯時，較可到達之對位並未被封阻，而鄰位及對位取向影響烷基(聚合物主鏈)。

就每實施例而言，硫化橡膠係藉著添加 1 phr 硬脂酸及 5 phr 氧化鋅於設定於 40°C 之磨機上的經溴化聚合物(即硫化期間不使用填料或油)。熟化性質係藉 ODR Monsanto Rheometer(3 度弧度，166°C)測定。完全尺寸(6x6 英吋)及半大尺寸(3x3 英吋)大型板片係藉著於 166°C 下使該複合物熟化 30 分鐘而製備。

圖 4、5 及 6 係個別顯示實施例 1(對照組)、2(低 p-MeSt 含量三聚物)及 6(中 St 含量三聚物)的熟化性質。針對所有複合物所得之熟化時間及轉矩值係列示於表 4。

根據該流變計圖，反應所製造之橡膠於熟化開始之前顯示較大轉矩或較長之感應周期。詳言之，實施例 1 所製造之共聚物於約 13 分鐘內到達 Tc50 點(半熟化狀態)，而約~20 分鐘到達 Tc90 點。另一方面，實施例 2 所製造之三聚物(低 p-MeSt 含量三聚物)及 6(中 St 含量三聚物)具有較窄幅轉矩曲線，儘管實施例 2 及 6 三聚物含有較實施例 1 共聚物低 10-35 百分比之 Exo，但仍發現其於短於該時間之一半的時間內達到其 Tc50 點。顯然芳族環部分參與熟化反應。

五、發明說明 (11)

實施例 2(低 p-MeSt 含量三聚物)及 6(中 St 含量三聚物)所製造之三聚物的 Mh 及 Mh-Ml 值隨著 p-MeSt 或 St 含量因為 Exo 含量降低而增加而降低。然而，所得之轉矩值至少於對照組相同或甚至更高。最有意義之比較可藉著比著
5 較實施例 1 共聚物(Exo=0.97 莫耳百分比)與實施例 2 三聚物(Exo=0.87 莫耳百分比，p-MeSt=2.69 莫耳百分比)及與實施例三聚物(Exo=0.85 莫耳百分比，St=1.81)而進行。藉由比較該 δ 轉矩值，可估計 Mooney 之效果。根據表 4 所記錄之結果，兩種三聚物皆產生高於實施例 1(10.8 dNm)
10 之 δ 轉矩值(實施例 2 為 14.0 dNm，實施例 6 為 12.4 dNm)。此項差值仍為芳族環確實參與交聯反應之證據。

每個實施例中，該橡膠皆於 166°C 下熟化 30 分鐘。經熟化之板片置於室溫下歷經十六小時，之後根據標準試驗方法(ASTM D412-68)裁切成張力試片。每個硫化橡膠皆於
15 兩個不同條件下進行熱風時效化測試(ASTM D573-81)：120°C 歷經 168 小時及 140°C 歷經 168 小時。

實施例 1-3 及 5-7 所製造之橡膠的熱風時效化試驗結果係記錄於表 5。此外，圖 7 係說明於 100 百分比伸長度下之模數。未經時效化之三聚物顯示約較對照組高 15 百分比之模數，其與所測量之較高轉矩值相符。該對照試樣之 100 百分比模數於 140°C 熱風時效化下降約 50 百分比。該三聚物對於顯示較佳之抗時效化性質：100 百分比模數僅降低約 25 百分比。圖 8 係說明於 140°C 熱風時效化 168 小時之前及之後於 300 百分比伸長度下之模數。實施
20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (12)

例共聚物之 300 百分比模數顯示其於時效化時降低 36 百分比。相反地，該三聚物之 300 百分比模數僅降低約 2-5 百分比。

表 5 亦列示該 St 三聚物未經時效化之應力應變結果及
5 使用低 St 含量三聚物進行之限制熱風時效化研究(實施例 5)的結果。此情況下，該三聚物之模數仍稍高於對照組。因為 168 小時/140℃ 熱風時效化之結果，該 St 三聚物之 100 百分比模數降低 30 百分比，而 300 百分比模數降低 16 百分比，表示其抗時效化性質優於實施例 1 共聚物。

10 雖已參照較佳特定例示具體實例描述本發明，但熟習此技藝者已知可在不偏離本發明精神及範圍下針對此等較佳例示具體實例下進行各種修飾。

本發明所提及之所有公告、專利及專利申請案皆如同
個別公告、專利或專利申請案詳細或個別完全提及併入本
15 發明之形式一般地以提及方式完全併入本發明。

表 1

實施例	[p-MeSt] ¹ (mol/L)	[St] ¹ (mol/L)	Mw, x 10 ³	Mw/Mn	[IP] (mol%)	[p-MeSt] ² (mol%)	[St] ² (mol%)
1	-	-	474	4.3	1.37	-	-
2	0.055	-	440	2.9	1.26	2.63	-
3	0.11	-	375	2.9	1.12	5.3	-
4	0.22	-	400	2.2	0.86	10.6	-
5	-	0.055	580	4.2	1.24	-	0.83
6	-	0.11	540	4.6	1.15	-	1.71
7	-	0.22	475	4.4	1.00	-	3.58

¹ 聚合反應器中之濃度。

² 聚合物產物中之濃度。

註：聚合反應器中單體進料中之 [IB] ≡ 1.95 莫耳/公升

聚合反應器中單體進料中之 [IP] ≡ 0.055 莫耳/公升

20

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

訂

五、發明說明 (13)

表 2

實施例	1	2	3	4	5	6	7
溴化前							
1,4-IP (mol%)	1.46	1.26	1.12	0.86	1.24	1.15	1
p-MeSt (mol%)	-	2.63	5.3	10.6	-	-	-
St (mol%)	-	-	-	-	0.83	1.71	3.6
溴化後							
p-MeSt (mol%)	-	2.69	5.29	11.3	-	-	-
St (mol%)	-	-	-	-	0.97	1.81	4.05
1,4-IP (mol%)	0.39	0.21	0.16	0	0.44	0.3	0.3
Exo (mol%)	0.97	0.87	0.79	0.63	0.71	0.85	0.7
Endo (mol%)	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.03
Endo CDB (mol%)	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
一級物總量 (mol%)	1.05	0.93	0.85	0.68	0.77	0.93	0.76

表 3

實施例	PMeSt (mol%)	St (mol%)	HNMR 之 Br 含量(mol%)	氧燒瓶法之 Br 含量
1	-	-	1.02	1.16
2	2.69	-	1.02	1.04
3	5.29	-	0.95	1.13
4	11.26	-	0.84	1.33
5	-	0.97	0.78	1.3
6	-	1.81	0.9	1.49
7	-	4.05	0.73	1.54

五、發明說明 (14)

表 4

實施例	1	2	3	4	5	6	7
Exo (mol%)	0.97	0.87	0.79	0.63	0.71	0.85	0.7
pMeSt (mol%)	-	2.69	5.29	11.26	-	-	-
St (mol%)	-	-	-	-	0.97	1.81	4.05
Scorch 01 (min.)	10.26	2.71	2.89	4.24	4.84	3.63	4.18
Tc50 (min.)	13.36	4.03	4.12	5.78	6.59	5.02	5.77
Tc90 (min.)	21.31	6.74	10.25	20.91	9.69	10.75	9.71
Mh (dNm)	18.57	22.48	18.79	17.98	19.35	18.81	20.69
Ml (dNm)	7.77	8.51	6.35	7	8.97	6.47	8.4
子轉矩(dNm)	10.81	13.96	12.43	10.98	9.37	12.35	12.29

表 5

實施例	1	2	3	5	6	7
老化						
模數 @ 100% (Mpa)	0.33	0.38	0.37	0.39	0.42	0.4
模數 @ 300% (Mpa)	0.45	0.56	0.52	0.56	0.6	0.63
極限拉伸(Mpa)	3.5	2.1	2.7	4.1	4	3.4
極限伸長 (%)	1055	910	1020	965	880	850
蕭氏硬度 A2 (pts.)	23	26	28	25	24	25
於空氣中經老化 168 小時@ 120°C						
模數 @ 100% (Mpa)	0.36	0.41	0.4	-	-	-
模數 @ 300% (Mpa)	0.67	0.75	0.72	-	-	-
極限拉伸(Mpa)	2.6	1.9	1.9	-	-	-
極限伸長 (%)	670	570	595	-	-	-
蕭氏硬度 A2 (pts.)	26	28	28	-	-	-

五、發明說明 (15)

表 5 (續)

實施例	1	2	3	5	6	7
於空氣中經老化 168 小時 @140°C						
模數 @ 100% (Mpa)	0.17	0.3	0.29	0.27	-	-
模數 @ 300% (Mpa)	0.29	0.53	0.51	0.47	-	-
極限拉伸(Mpa)	1.8	2.1	2.2	2.8	-	-
極限伸長 (%)	805	670	725	850	-	-
蕭氏硬度 A2 (pts.)	23	27	26	21	-	-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

IB/pMeSt/IP 三聚物

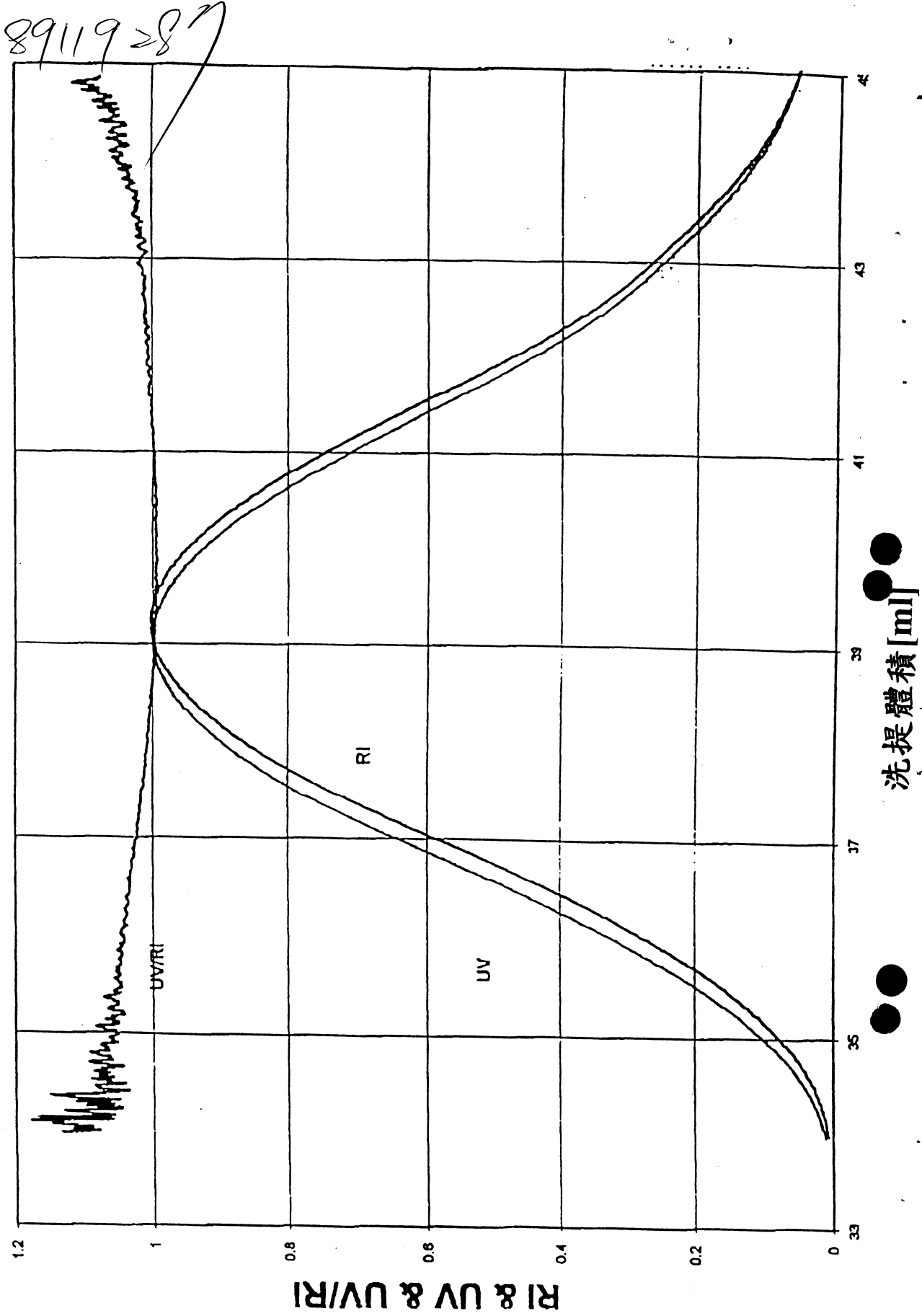


圖 1

IB/Styrene/IP 三聚物

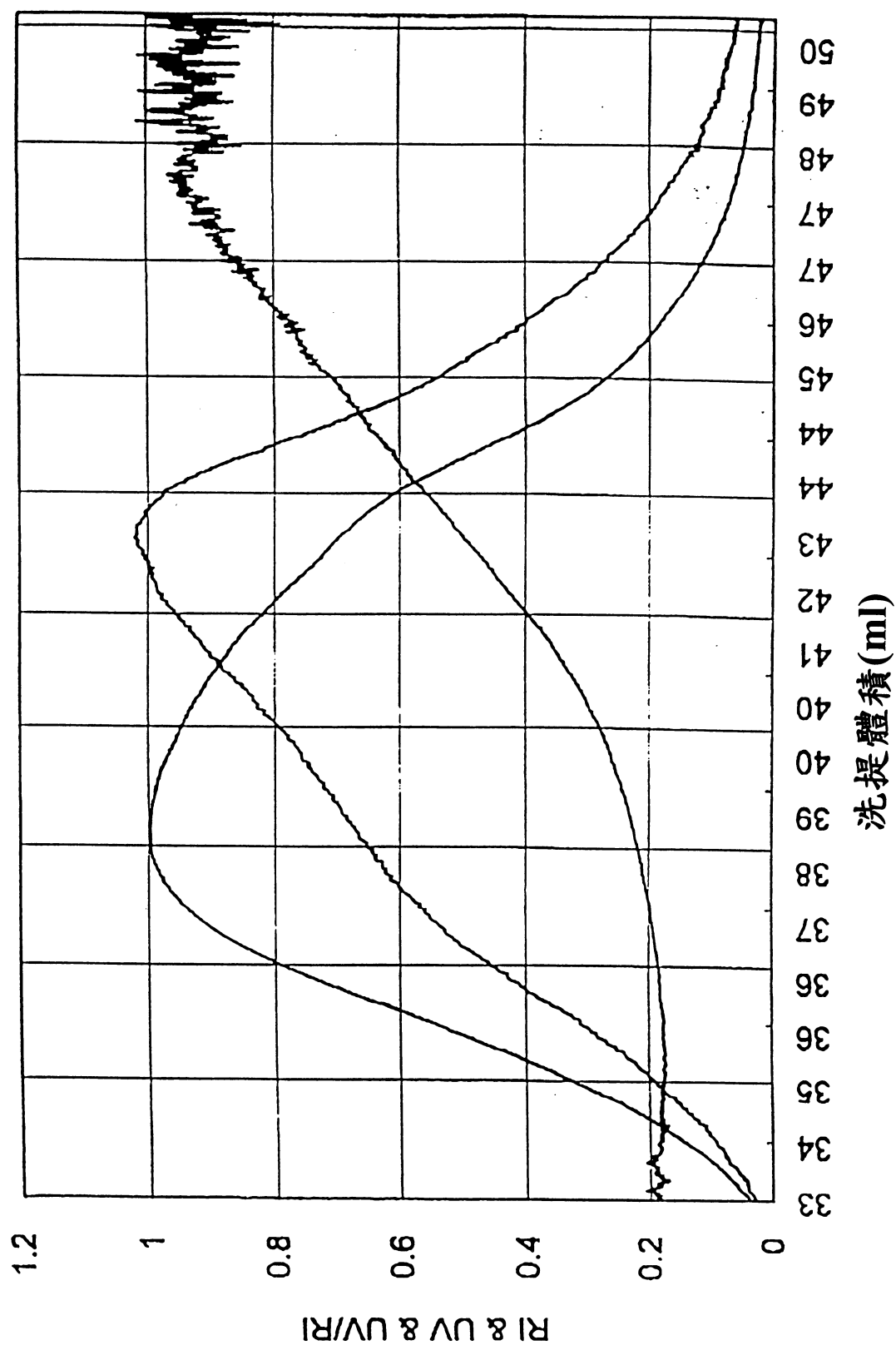


圖 2

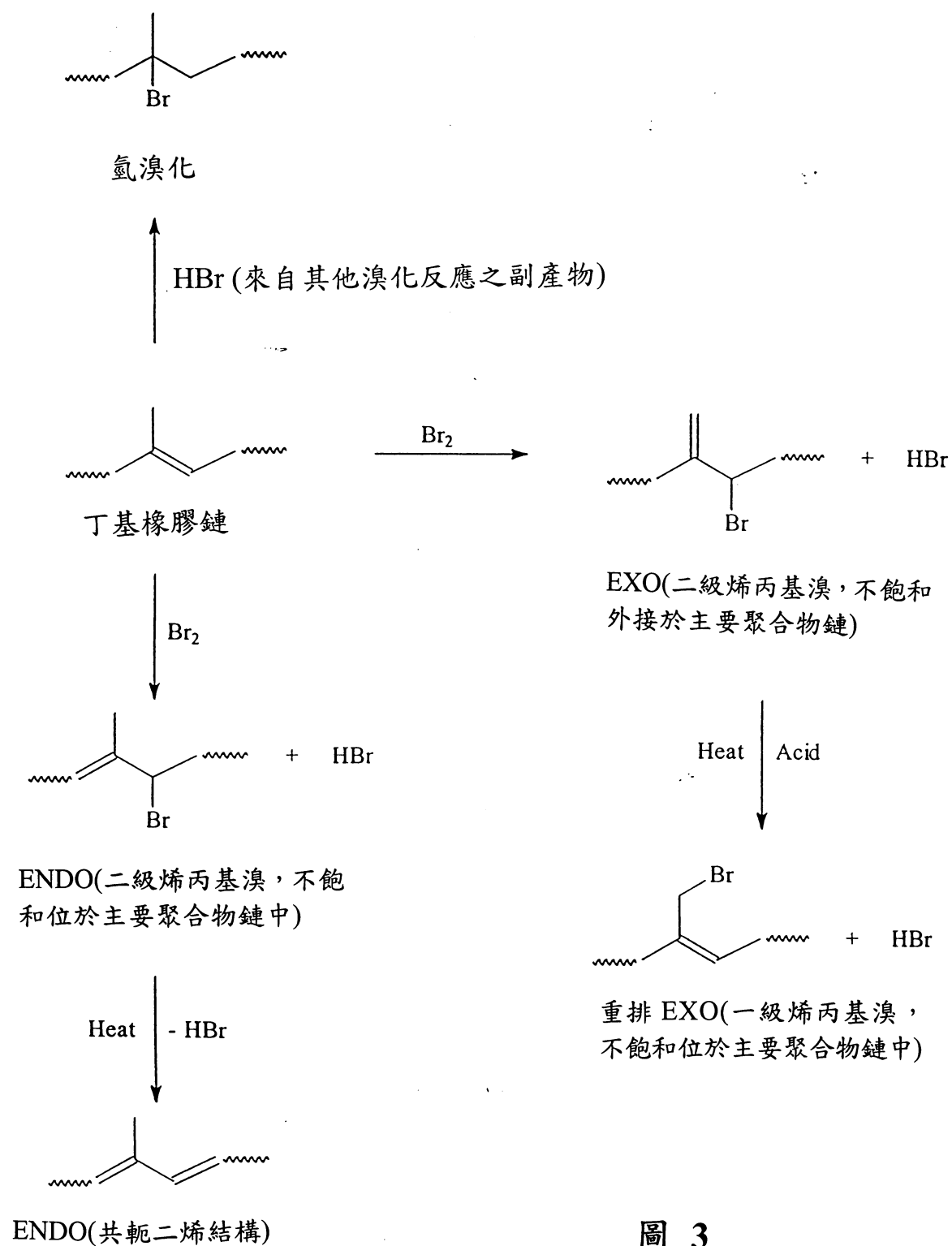


圖 3

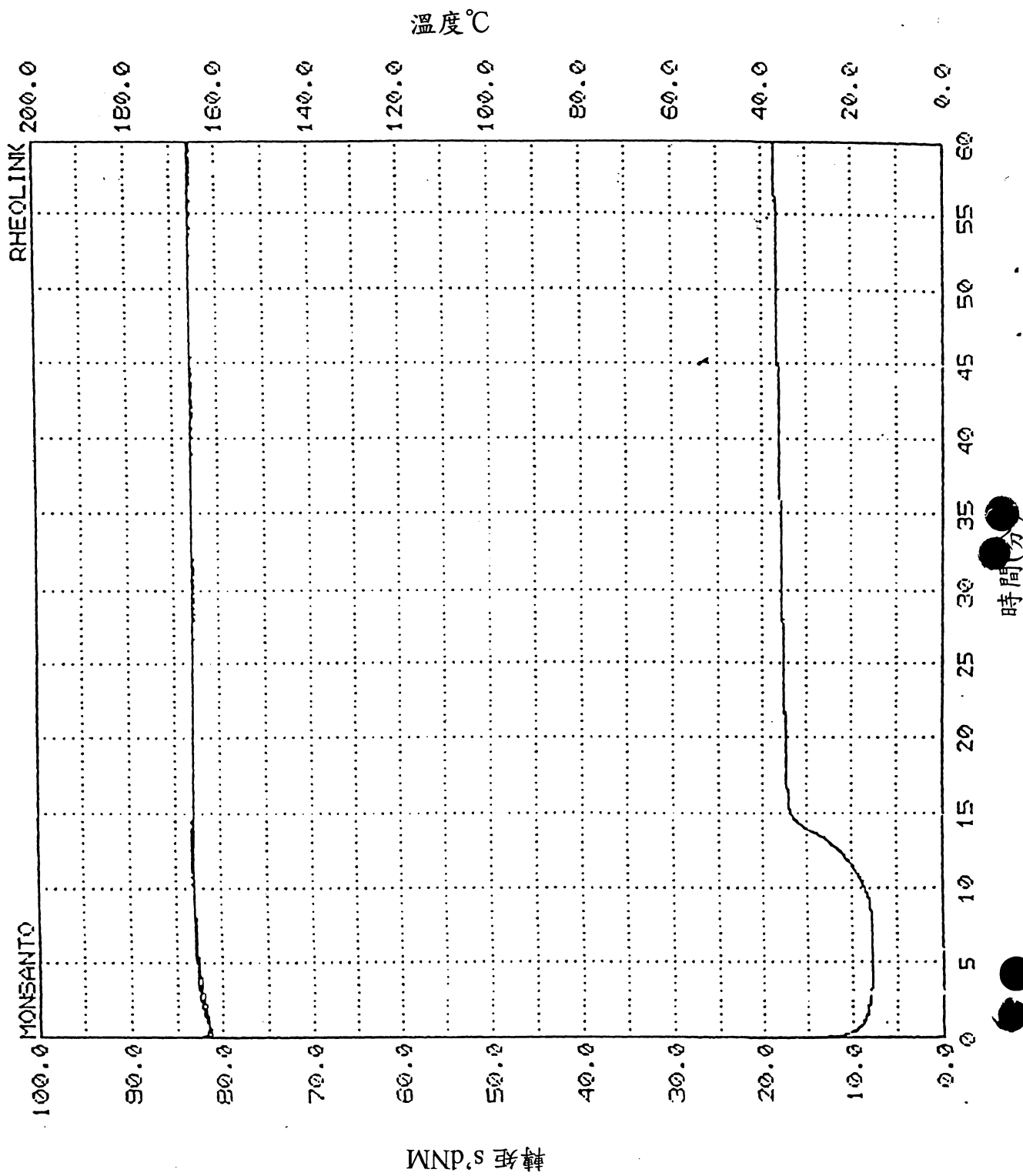


圖 4

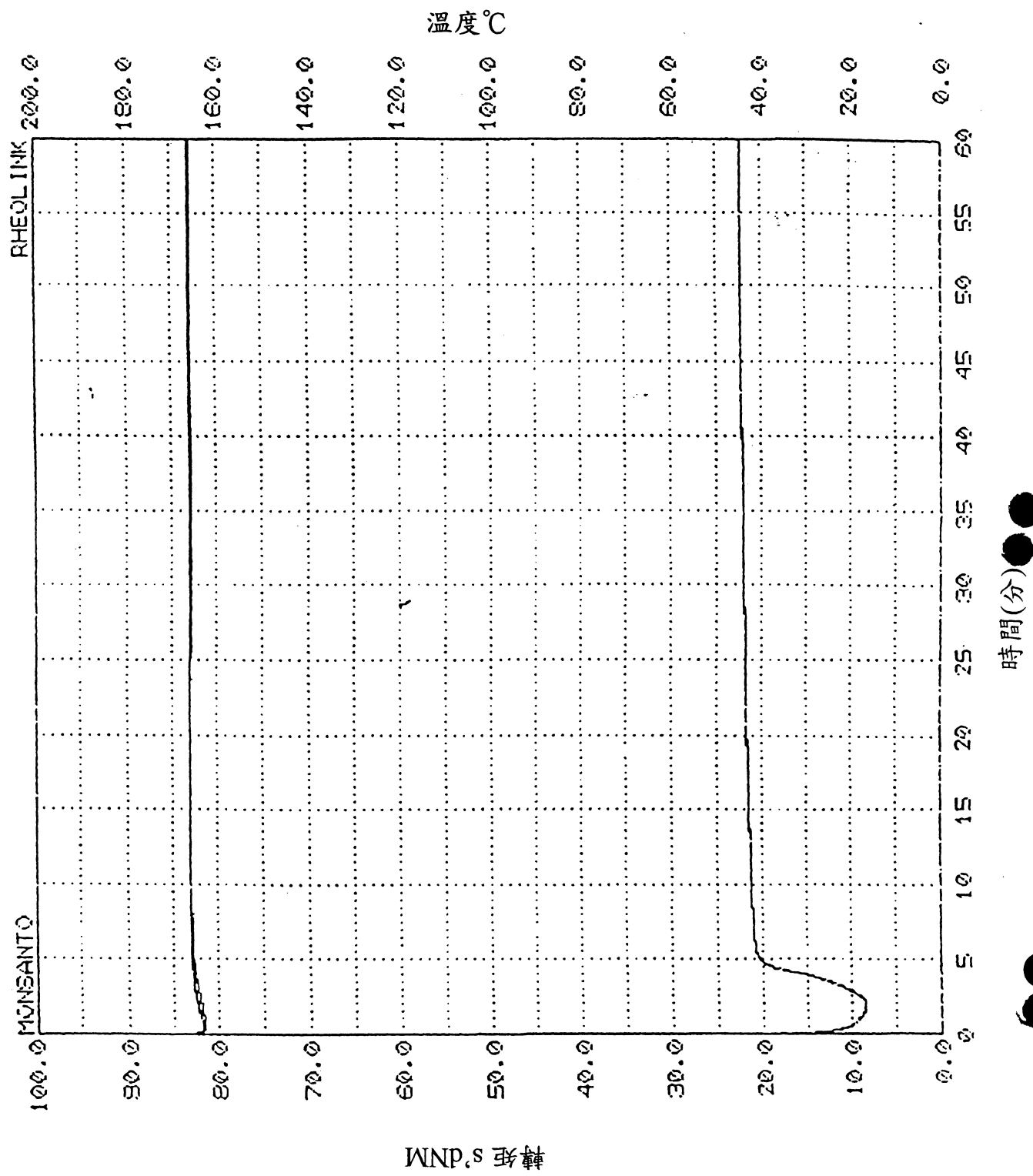


圖 5

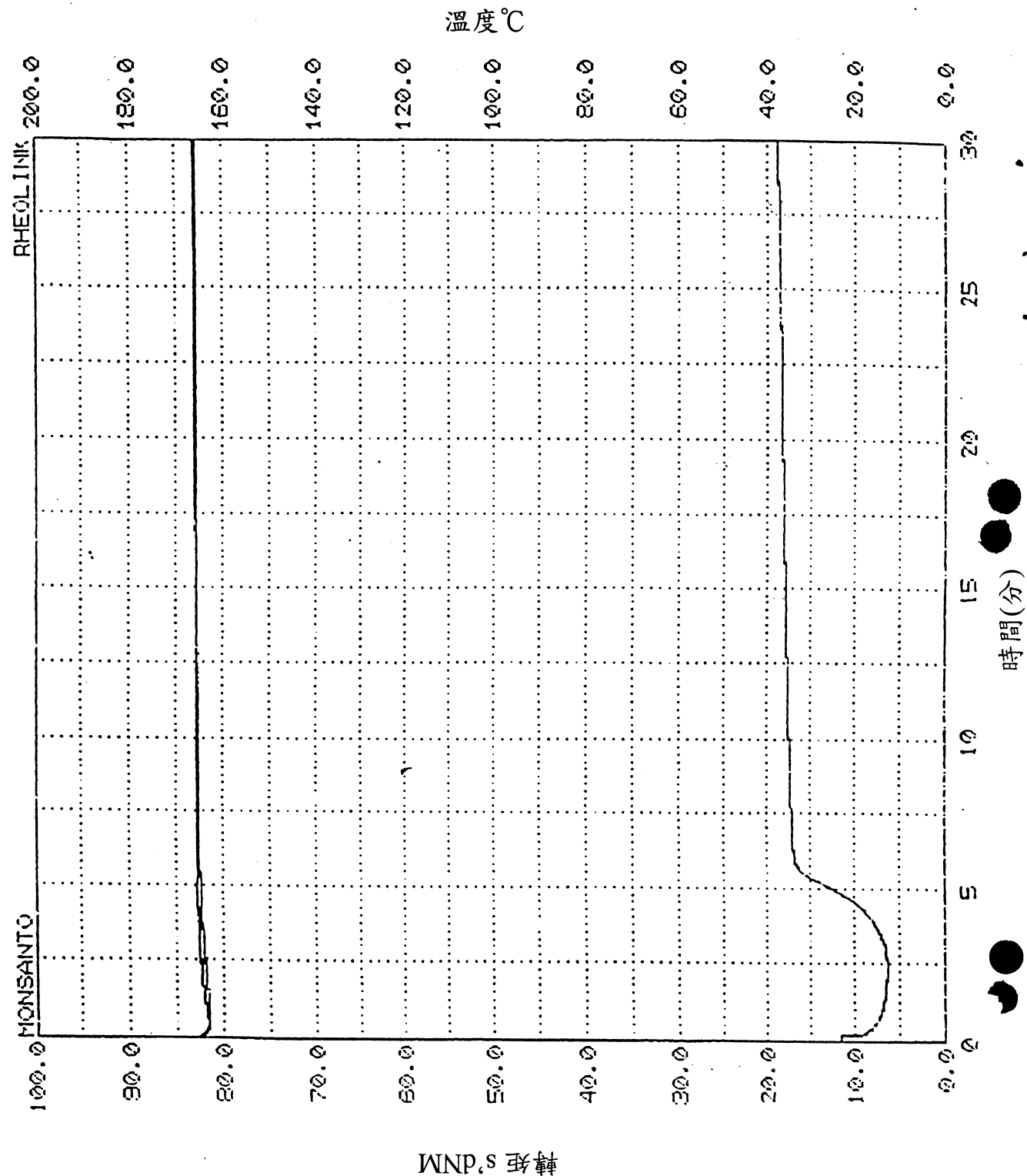


圖 6

經溴化 IB/IP/p-MeSt 三聚物之熱風時效化，100%模數

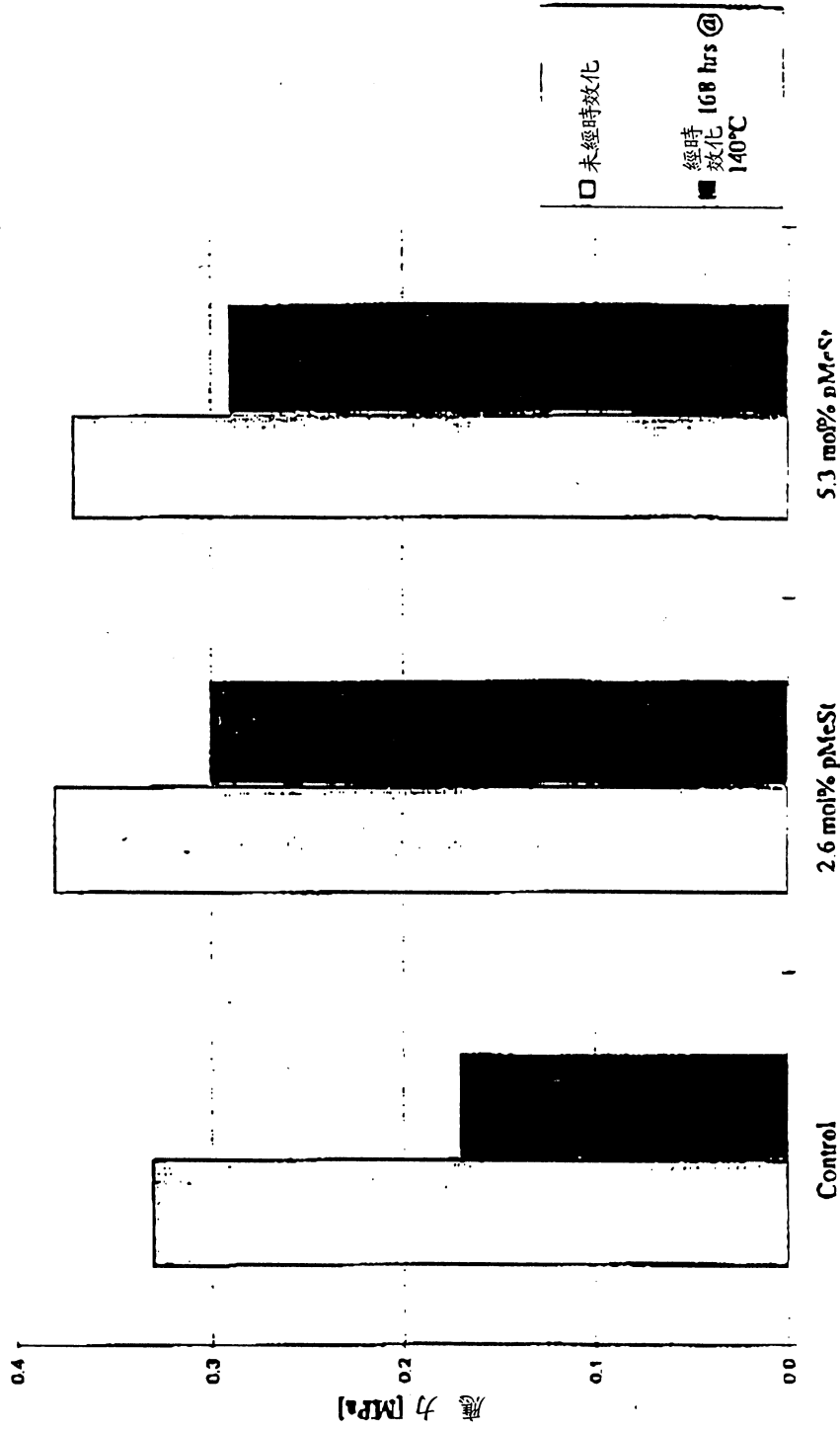
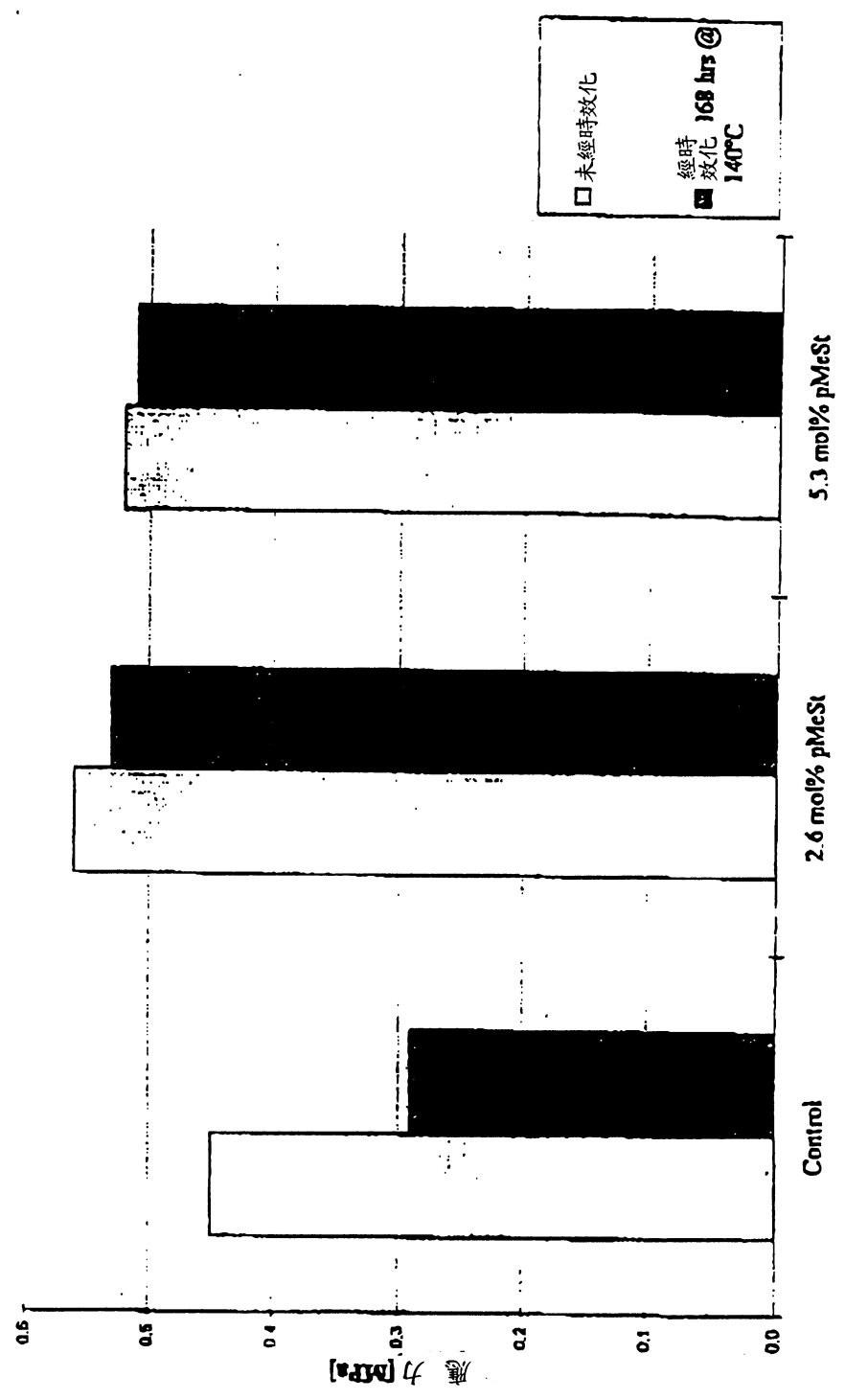


圖 7

CA 02282900 1999-09-20

經溴化 IB/IP/p-MeSt 三聚物之熱風時效化，300%模數



8 圖

公告本

93.3.-5

年 月 日

修正
補充

申請日期	89.9.20
案 號	89119287
類 別	C08 F 8/20

(以上各欄由本局填註)

專利申請案第 89119287 號
ROC Patent Appln. No. 89119287
修正後無劃線之中文說明書修正頁 - 附件(一)
Amended Pages of the Chinese Specification - Encl.(I)
(民國 93 年 3 月 5 日送呈)
(Submitted on March 5, 2004)

發 明 專 利 說 明 書		591042
一、發明 新型名稱	中 文	經鹵化丁基聚合物及其製造方法
	英 文	A halogenated butyl polymer and the process for preparing the same
二、發明 人創作	姓 名	卡薩克 Gabor KASZAS
	國 籍	加拿大
三、申請人	住、居所	加拿大安大略省倫敦市瑞達南街 359 號 359 Ridout Street South, London, Ontario N6C 3Z6 Canada
	姓 名 (名稱)	加拿大商拜耳公司 Bayer Inc.
	國 籍	加拿大籍
	住、居所 (事務所)	加拿大南珊尼市維達街 1265 號 1265 Vidal Street South Sarnia, ON N7T 7M2, Canada
	代 表 人 姓 名	席甘特 (Günter Hilken)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

膠進行硫化之交聯劑直接相互作用而得到。

參照附圖描述本發明具體實例，其中：

圖 1 及 2 係說明本發明三聚物 GPC 層析圖之(Raman 紅外光)R.I.及(紫外光)U.V.(256 毫微米)軌跡；

5 圖 3 係說明各種含溴結構之圖示；

圖 4 係說明習用聚合物之熟化性質；

圖 5 及 6 係說明本發明三聚物之熟化性質；

圖 7 及 8 係說明本發明三聚物之熱風老化性質。

因此，衍生本發明三聚物，本發明方法係有關包含 C₄
10 至 C₈ 單烯烴單體、C₄ 至 C₁₄ 多烯烴單體及苯乙烯單體之單體混合物的用途。

較佳單體混合物係包含由約 80 重量百分比至約 90 重量百分比之 C₄ 至 C₈ 單烯烴單體，由約 0.5 重量百分比至約 5 重量百分比之 C₄ 至 C₁₄ 多烯烴單體及由約 0.5 重量百分比至約 15 重量百分比之 C₄ 至 C₁₄ 多烯烴單體及由約 0.5 重量百分比至約 15 重量百分比之苯乙烯單體。更佳之單體混合物係包含由約 85 重量百分比至約 99 重量百分比之 C₄ 至 C₈ 單烯烴單體，由約 0.5 重量百分比至約 5 重量百分比之 C₄ 至 C₁₄ 多烯烴單體及由約 0.5 重量百分比至約 10 重量百分比之苯乙烯單體。最佳之單體混合物係包含由約 87 重量百分比至約 94 重量百分比之 C₄ 至 C₈ 單烯烴單體，由約 1 重量百分比至約 3 重量百分比之 C₄ 至 C₁₄ 多烯烴單體及由約 5 重量百分比至約 10 重量百分比之苯乙烯單體。

較佳 C₄ 至 C₈ 單烯烴單體可選自異丁烯、2-甲基丙-1-烯、3-甲基丁-1-烯、4-甲基戊-1-烯、2-甲基戊-1-烯、4-乙

五、發明說明(4)

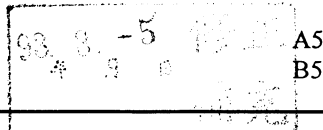
基丁-1-烯，4-乙基戊-1-烯，及其混合物。最佳之 C_4 至 C_8 單烯烴單體包括異丁烯。

較佳之 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體可選自異戊間二烯、丁-1,3-二烯、2,4-二甲基丁-1,3-二烯、戊間二烯(piperyline)、
 5 3-甲基戊-1,3-二烯、己-2,4-二烯、2-新戊基丁-1,3-二烯，2-甲基己-1,5-二烯、2,5-二甲基己-2,4-二烯、2-甲基戊-1,4-二烯、2-甲基庚-1,6-二烯、環戊二烯、甲基環戊二烯、環己二烯、1-乙烯基-環己二烯及其混合物。最佳之 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體包括異戊間二烯。

10 較佳苯乙烯單體可選自對-甲基苯乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-氯苯乙烯、對-甲氧基苯乙烯、茚(包括茚衍生物)及其混合物。最佳苯乙烯單體可選自苯乙烯、對-甲基苯乙烯及其混合物。

如前文所述，該丁基聚合物係經鹵化。該丁基聚合物
 15 較佳係經溴化或氯化。以聚合物重量計，較佳鹵素用量係介於約 0.1 至約 8 百分比之範圍內，更佳係由約 0.5 百分比至約 4 百分比，最佳係由約 1.5 百分比至約 3.0 百分比。

經鹵化丁基聚合物可藉著使由前述單體混合物衍生之
 20 丁基聚合物進行鹵化而製得。製造丁基聚合物之方式係習用方式，而為熟習此技藝者所熟知。因此，製造丁基聚合物之方法可於習用於製造丁基聚合物之溫度下(例如由約-100°C 至約+50°C 範圍內；通常低於-90°C)於習用觸媒(例如三氯化鋁)存在下進行。該丁基聚合物可依習用方式藉



四、中文發明摘要（發明之名稱： 經鹵化丁基聚合物及其製造方法)

一種具有改良之性質的經鹵化丁基聚合物，該丁基聚合物係使用觸媒系統自包含 C_4 至 C_8 單烯烴單體、 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及苯乙烯單體之單體混合物所衍生，以製得丁基聚合物。該改良之性質係包括較快速地熟化、較高之最大轉矩、較高之 δ 轉矩、相對安定之時間模數、改良之熱風時效化性質及改良之老化撓曲性質。此等改良之性質相信係因該聚合物主鏈中之苯乙烯部分與添加以硫化該經鹵化丁基橡膠之交聯劑直接相互作用而產生。

英文發明摘要（發明之名稱： A halogenated butyl polymer and the process for preparing the same)

A halogenated butyl polymer having improved properties, the butyl polymer derived from a monomer mixture comprising a C_4 to C_8 monoolefin monomer, a C_4 to C_{14} multiolefin monomer and a styrenic monomer with a catalyst system to produce the butyl polymer. The improved properties include faster cure, higher maximum torque, higher delta torque, relatively stable modulus over time, improved hot air aging properties and improved aged flexure properties. These improved properties are believed to result from direct interaction between the styrenic moieties in the polymer backbone with a crosslinking agent added to vulcanize the halogenated butyl rubber.

93. 4. 30 修正
年 月 日
補充A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

專利申請案第 89119287 號
ROC Patent Appln. No. 89119287
修正後無劃線之申請專利範圍中文修正本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
5 (民國 93 年 4 月 30 日送呈)
(Submitted on April 30, 2004)

1. 一種經鹵化之丁基聚合物，其具有改良之熟化及/或老
化性質，該丁基聚合物使用觸媒系統自包含 C₄ 至 C₈
10 單烯烴單體、C₄ 至 C₁₄ 多烯烴單體及苯乙烯單體而含
有之單體混合物所衍生。
2. 如申請專利範圍第 1 項之經鹵化丁基聚合物，其中該
C₄ 至 C₈ 單烯烴單體係選自異丁烯、2-甲基丙-1-烯、3-
15 甲基丁-1-烯、4-甲基戊-1-烯、2-甲基戊-1-烯、4-乙基
丁-1-烯、4-乙基戊-1-烯，及其混合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之經鹵化丁基聚合物，其中該
C₄ 至 C₈ 單烯烴單體係包含異丁烯。
4. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合
物，其中該 C₄ 至 C₁₄ 多烯烴單體係選自異戊間二烯、
20 丁-1,3-二烯、2,4-二甲基丁-1,3-二烯、戊間二烯
(piperylene)、3-甲基戊-1,3-二烯、己-2,4-二烯、2-新戊
基丁-1,3-二烯、2-甲基己-1,5-二烯、2,5-二甲基己-2,4-
二烯、2-甲基戊-1,4-二烯、2-甲基庚-1,6-二烯、環戊二
烯、甲基環戊二烯、環己二烯、1-乙烯基-環己二烯及
25 其混合物。
5. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合
物，其中該 C₄ 至 C₁₄ 多烯烴單體係包含異戊間二烯。
6. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合

六、申請專利範圍

物，其中該苯乙烯單體係選自對-甲基苯乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-氯苯乙烯、對-甲氧基苯乙烯及其混合物。

5 7. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合物，其中該苯乙烯單體係選自苯乙烯、對-甲基苯乙烯及其混合物。

10 8. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合物，其中該單體混合物係包含 80 重量百分比至 99 重量百分比之 C_4 至 C_8 單烯烴單體，由 0.5 重量百分比至 5 重量百分比之 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及由 0.5 重量百分比至 15 重量百分比之苯乙烯單體。

15 9. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合物，其中該單體混合物係包含由 85 重量百分比至 99 重量百分比之 C_4 至 C_8 單烯烴單體，由 0.5 重量百分比至 5 重量百分比之 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及由 0.5 重量百分比至 10 重量百分比之苯乙烯單體。

20 10. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合物，其中該單體混合物係包含由 87 重量百分比至 94 重量百分比之 C_4 至 C_8 單烯烴單體，由 1 重量百分比至 3 重量百分比之 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及由 5 重量百分比至 10 重量百分比之苯乙烯單體。

11. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合物，其中該聚合物係經溴化。

12. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合

六、申請專利範圍

物，其中該聚合物係經氯化。

13. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合物，其中該鹵素含量係介於該聚合物之 0.1 至 8 重量百分比範圍內。

5 14. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合物，其中該鹵素含量係介於該聚合物之 0.5 至 4 重量百分比之範圍內。

10 15. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之經鹵化丁基聚合物，其中該鹵素含量係介於該聚合物之 1.5 至 3 重量百分比之範圍內。

16. 一種製備具有改良之熟化及/或老化性質之經鹵化丁基聚合物的方法，該方法係包括下列步驟：

15 使包含 C_4 至 C_8 單烯烴單體、 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及苯乙烯單體之單體混合物與觸媒系統接觸，以製得三聚物；及

使該三聚物鹵化，而製得經鹵化丁基聚合物。

20 17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該 C_4 至 C_8 單烯烴單體係選自異丁烯、2-甲基丙-1-烯、3-甲基丁-1-烯、4-甲基戊-1-烯、2-甲基戊-1-烯、4-乙基丁-1-烯、4-乙基戊-1-烯、 β -蒎烯及其混合物。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 C_4 至 C_8 單烯烴單體係包含異丁烯。

19. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體係選自異戊間二烯、丁-1,3-二

六、申請專利範圍

- 烯、2,4-二甲基丁-1,3-二烯、戊間二烯、3-甲基戊-1,3-二烯、己-2,4-二烯、2-新戊丁-1,3-二烯、2-甲基己-1,5-二烯、2,5-二甲基己-2,4-二烯、2-甲基戊-1,4-二烯、2-甲基庚-1,6-二烯、環戊二烯、甲基環戊二烯、環己二烯、1-乙烯基-環己二烯及其混合物。
- 5 20. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體係包含異戊間二烯。
21. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該
10 苯乙烯單體係選自對-甲基苯乙烯、苯乙烯、 α -甲基
苯乙烯、對-氯苯乙烯、對-甲氧基苯乙烯及其混合物。
22. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該
苯乙烯單體係選自苯乙烯、對-甲基苯乙烯及其混合物。
- 15 23. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該
單體混合物係包含 80 重量百分比至 99 重量百分比之
 C_4 至 C_8 單烯烴單體，由 0.5 重量百分比至 5 重量百分
比之 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及由 0.5 重量百分比至 15 重
量百分比之苯乙烯單體。
- 20 24. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該
單體混合物係包含由 85 重量百分比至 99 重量百分比
之 C_4 至 C_8 單烯烴單體，由 0.5 重量百分比至 5 重量百
分比之 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及由 0.5 重量百分比至 10
重量百分比之苯乙烯單體。

六、申請專利範圍

25. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該單體混合物係包含由 87 重量百分比至 94 重量百分比之 C_4 至 C_8 單烯烴單體，由 1 重量百分比至 3 重量百分比之 C_4 至 C_{14} 多烯烴單體及由 5 重量百分比至 10 重量百分比之苯乙烯單體。
- 5
26. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該鹵化劑係包含溴。
27. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該鹵化劑係包含氯。
- 10
28. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該鹵化劑用量係用以使殘留鹵素含量介於由該聚合物之 0.1 重量百分比至 8 重量百分比。
29. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該鹵化劑用量係用以使殘留鹵素含量介於由該聚合物之 0.5 重量百分比至 4 重量百分比。
- 15
30. 如申請專利範圍第 16-18 項中任一項之方法，其中該鹵化劑用量係用以使殘留鹵素含量介於由該聚合物之 1.5 重量百分比至 3 重量百分比。