



(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 201710310 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：105119847

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08F236/22 (2006.01)

C08F2/22 (2006.01)

B60C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/06/30

日本

2015-131236

(71)申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

艾密利斯股份有限公司 (美國) AMYRIS, INC. (US)

美國

(72)發明人：久保敬次 KUBO, KEIJI (JP)；稻富敦 INATOMI, ATSUSHI (JP)；社地賢治 SHACHI, KENJI (JP)；香田大輔 KODA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

菌綠烯聚合物及其製造方法

(57)摘要

一種菌綠烯聚合物，其係含有來自菌綠烯之單體單元(a)之菌綠烯聚合物，其藉由粒徑排阻層析法-多角度光散射法所得之在四氫呋喃的稀薄溶液中之慣性半徑($\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$)與絕對分子量(M)滿足下述式(1)；及一種前述菌綠烯聚合物之製造方法，其將含有菌綠烯之單體(X)進行乳化聚合，以使聚合率為 60%以上； $\log\{\langle r_g^2 \rangle^{1/2}\} = \alpha \log(M) + \beta$ (1)

(式(1)中， α 表示小於 0.5 之正的常數， β 表示常數)。

201710310

發明摘要

※ 申請案號：105119847

※ 申請日：105.6.24

※IPC 分類：C08F236/22(2006.01)
C08F2/22(2006.01)
B60C1/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

菌綠烯聚合物及其製造方法

【中文】

一種菌綠烯聚合物，其係含有來自菌綠烯之單體單元(a)之菌綠烯聚合物，其藉由粒徑排阻層析法-多角度光散射法所得之在四氫呋喃的稀薄溶液中之慣性半徑($\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$)與絕對分子量(M)滿足下述式(1)；及

一種前述菌綠烯聚合物之製造方法，其將含有菌綠烯之單體(X)進行乳化聚合，以使聚合率為60%以上；

$$\log \{ \langle r_g^2 \rangle^{1/2} \} = \alpha \log (M) + \beta \quad (1)$$

(式(1)中， α 表示小於0.5之正的常數， β 表示常數)。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【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。

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)

菌綠烯聚合物及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係有關於菌綠烯聚合物及其製造方法。更詳而言之，係有關於一種為高分子量，同時流動性及成形加工性優良的菌綠烯聚合物及其製造方法。

【先前技術】

【0002】菌綠烯聚合物由於可藉由交聯而顯示橡膠彈性，因此，已知將含有菌綠烯聚合物之橡膠組成物進行交聯而作為輪胎使用(專利文獻 1)。

通常，就藉由交聯而顯示橡膠彈性的聚合物而言，已知為了提升交聯物的力學物性(機械強度、橡膠彈性等)，而增加分子量(予以高分子量化)。然，若將聚合物予以高分子量化，則會有流動性及成形加工性降低的問題。

【0003】為解決所述問題，已知有一種含有低黏度乙烯系共聚物、高黏度乙烯系共聚物與交聯劑的橡膠組成物(專利文獻 2)。

然而，將該橡膠組成物進行交聯所得之交聯物的力學物性仍不充分，從而期望可在保持優良之流動性及成形加工性的同時予以高分子量化。

先前技術文獻

專利文獻

【 0004 】

專利文獻 1 國際公開第 2013/047348 號

專利文獻 2 日本特開 2012-207087 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【 0005 】本發明係有鑑於上述之現況而完成者，茲以提供一種為高分子量，同時具有高流動性，且成形加工性優良的菌綠烯聚合物及其製造方法為目的。

[解決課題之手段]

【 0006 】本案發明人等為解決上述課題而致力進行研究的結果發現，藉由使菌綠烯聚合物其藉由粒徑排阻層析法-多角度光散射法所得之該聚合物的稀薄溶液中之慣性半徑 ($\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$) 與絕對分子量 (M) 滿足特定的關係式，可解決上述課題，而完成本發明。

【 0007 】亦即，本發明係有關於下述[1]及[2]：

[1]一種菌綠烯聚合物，其係含有來自菌綠烯之單體單元(a)之菌綠烯聚合物，其藉由粒徑排阻層析法-多角度光散射法(以下亦單稱為「SEC-MALS 法」)所得之在四氫呋喃(以下亦單稱為「THF」)的稀薄溶液中之慣性半徑 ($\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$) 與絕對分子量 (M) 滿足下述式(1)：

$$\log \{ \langle r_g^2 \rangle^{1/2} \} = \alpha \log (M) + \beta \quad (1)$$

(式(1)中， α 表示小於 0.5 之正的常數， β 表示常數)。

[2]一種如上述[1]之菌綠烯聚合物之製造方法，其將含有菌綠烯之單體(X)進行乳化聚合，以使聚合率為 60% 以上。

[發明之效果]

【0008】根據本發明，可提供一種為高分子量，同時具有高流動性，且成形加工性優良的菌綠烯聚合物及其製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0009】

<菌綠烯聚合物>

本發明之菌綠烯聚合物係一種含有來自菌綠烯之單體單元(a)之菌綠烯聚合物，且為藉由 SEC-MALS 法所得之在 THF 的稀薄溶液中之慣性半徑($\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$)與絕對分子量(M)滿足下述式(1)的聚合物，

$$\log \{ \langle r_g^2 \rangle^{1/2} \} = \alpha \log (M) + \beta \quad (1)$$

(式(1)中， α 表示小於0.5之正的常數， β 表示常數)。

於本說明書中，「稀薄溶液」係指使菌綠烯聚合物溶解於 THF 中所得之濃度 1g/dl 以下的溶液。

【0010】本發明之菌綠烯聚合物為具有分子量分布且包含不同的絕對分子量(M)之聚合物的混合物。

因此，基於在不對不同的絕對分子量之聚合物區分分子量下進行測定的觀點、及測定高分子量之聚合物的絕對分子量的觀點，前述式(1)中以 M 表示的絕對分子量係藉由 SEC-MALS 法來測定。

【0011】又，一般而言構成高分子化合物的高分子鏈，在溶液中係以各式各樣的形態展開，茲將所述高分子鏈之展開狀態的平均以慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 表示。

基於在不對不同的絕對分子量之聚合物區分分子量下直接進行測定的觀點，前述式(1)中以 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 表示的慣性半徑係藉由 SEC-MALS 法來測定。

【0012】將由 SEC-MALS 法所得之聚合物的絕對分子量(M)與慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ ，以橫軸為絕對分子量(M)的對數 $[\log(M)]$ 、縱軸為慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 的對數 $[\log\{\langle r_g^2 \rangle^{1/2}\}]$ 進行兩對數作圖，再藉由最小平方法進行直線近似估算，可得到下述通式(2)所示之直線。 α' 係由該直線的斜率算出。

$$\log\{\langle r_g^2 \rangle^{1/2}\} = \alpha' \log(M) + \beta' \quad (2)$$

(通式(2)中， α' 表示正的常數， β' 表示常數)。

【0013】諸如前述，慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 係表示高分子鏈之展開狀態的平均。因此，用以表示伴隨絕對分子量(M)的增加之慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 的增大程度之參數的 α' ，其係表示高分子化合物之絕對分子量與高分子鏈在稀薄溶液中之展開狀態的關係。就 α' 而言，例如高分子鏈之展開狀態若為直線狀，則慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 與高分子化合物之絕對分子量(M)成正比，故其值為 1；若為無規線圈狀則為約 0.6，隨著愈接近球狀其值愈小。所述高分子鏈之展開狀態愈接近球狀，愈可抑制與相鄰高分子鏈的相互纏繞，呈低黏度，能夠獲得良好的流動性。又， α' 有隨著聚合物的分支結構增加而降低的傾向。

【0014】本發明之菌綠烯聚合物在 THF 的稀薄溶液中， α' 為小於 0.5 之正的常數 α ，亦即，本發明之菌綠烯聚合物的絕對分子量 (M) 與慣性半徑 ($\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$) 滿足下述式 (1)：

$$\log \{ \langle r_g^2 \rangle^{1/2} \} = \alpha \log(M) + \beta \quad (1)$$

(式 (1) 中， α 表示小於 0.5 之正的常數， β 表示常數)。

本發明中，前述式 (1) 中之 α 係使用菌綠烯聚合物之 THF 的稀薄溶液，而從藉由 SEC-MALS 法所得之絕對分子量 (M) 與慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 的兩對數作圖而得，可由絕對分子量 (M) 在 50 萬以上、2,000 萬以下之範圍的該直線斜率算出。

【0015】前述式 (1) 中之 α ，基於菌綠烯聚合物的流動性觀點，較佳為 0.4 以下；而且，基於製造容易性觀點，較佳為 0.3 以上。

【0016】本發明之菌綠烯聚合物之藉由 SEC-MALS 法所得之層析圖中峰頂的絕對分子量 (Mt)，基於提高交聯物之力學物性的觀點，較佳為 100 萬以上，更佳為 200 萬以上，再更佳為 250 萬以上。而且，基於菌綠烯聚合物的流動性觀點，較佳為 2,000 萬以下，更佳為 1,000 萬以下，再更佳為 500 萬以下，進而更佳為 400 萬以下。

此外，層析圖中峰頂的絕對分子量 (Mt) 可藉由後述之實施例所記載的方法求得。

【0017】本發明之菌綠烯聚合物係含有來自菌綠烯之單體單元 (a) (以下單稱為「單體單元 (a)」)。

單體單元(a)可為來自 α -菌綠烯之單體單元，又，亦可為來自下述式(I)所示之 β -菌綠烯之單體單元，也可為包含來自 α -菌綠烯之單體單元與來自 β -菌綠烯之單體單元者；而基於製造容易性觀點，較佳含有來自 β -菌綠烯之單體單元。

來自 β -菌綠烯之單體單元的含量，基於製造容易性觀點，於單體單元(a)中，較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上，再更佳為 100 莫耳%，也就是所有的單體單元(a)皆為來自 β -菌綠烯之單體單元。

本發明之菌綠烯聚合物中之單體單元(a)的含量較佳為超過 50 莫耳%且為 100 莫耳%以下的範圍，更佳為 60 莫耳%以上 100 莫耳%以下的範圍，再更佳為 65 莫耳%以上 100 莫耳%以下的範圍，進而更佳為 70 莫耳%以上 100 莫耳%以下的範圍。

【0018】



【0019】本發明之菌綠烯聚合物亦可進一步含有來自菌綠烯以外之其他單體之單體單元(b)(以下單稱為「單體單元(b)」)。

作為可形成所述單體單元(b)之其他單體，只要是可與菌綠烯進行自由基共聚合者則不特別限定，可舉出例如芳香族乙烯基化合物、共軛二烯、丙烯酸及其衍生物、甲基丙烯酸及其衍生物、丙烯醯胺及其衍生物、甲基丙烯醯胺及其衍生物、以及丙烯腈等。

【0020】作為上述芳香族乙烯基化合物，可舉出：苯乙烯、及 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-三級丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苯甲基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、N,N-二乙基-4-胺基乙基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯等的苯乙烯衍生物；1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基吡啶等。

作為上述共軛二烯，可舉出：丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-環己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、香葉烯、氯丁二烯等菌綠烯以外之共軛二烯。

【0021】作為上述丙烯酸之衍生物，可舉出：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸異壬酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸異苡酯、丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、丙烯酸四乙二醇、丙烯酸三丙二醇、丙烯酸 4-羥基丁酯、丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯等。

【0022】作為上述甲基丙烯酸之衍生物，可舉出：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸

2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異莰酯、甲基丙烯酸二環戊烯酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯甲基丙烯酸醯胺等。

【0023】作為上述丙烯酸醯胺之衍生物，可舉出：二甲基丙烯酸醯胺、丙烯酸醯基咪啉、異丙基丙烯酸醯胺、二乙基丙烯酸醯胺、二甲基胺基丙基丙烯酸醯胺、二甲基胺基丙基丙烯酸醯胺氫甲烷四級鹽、羥乙基丙烯酸醯胺、2-丙烯酸醯胺-2-甲基丙磺酸等。

【0024】作為上述甲基丙烯酸醯胺之衍生物，可舉出：二甲基甲基丙烯酸醯胺、甲基丙烯酸醯基咪啉、異丙基甲基丙烯酸醯胺、二乙基甲基丙烯酸醯胺、二甲基胺基丙基甲基丙烯酸醯胺、羥乙基甲基丙烯酸醯胺等。

【0025】此等之中，較佳為芳香族乙烯基化合物，更佳為苯乙烯及其衍生物，再更佳為選自苯乙烯及 α -甲基苯乙烯的 1 種以上。

此等其他單體可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0026】本發明之菌綠烯聚合物中的來自菌綠烯以外之其他單體之單體單元(b)的含量較佳為 0 莫耳%以上且小於 50 莫耳%的範圍，更佳為 1 莫耳%以上且小於 50 莫耳%的範圍，再更佳為 5 莫耳%以上 40 莫耳%以下的

範圍，再更佳為 8 莫耳%以上 35 莫耳%以下的範圍，進而更佳為 10 莫耳%以上 30 莫耳%以下的範圍。

【0027】

<菌綠烯聚合物之製造方法>

本發明之菌綠烯聚合物係藉由將含有菌綠烯之單體(X)進行聚合而得。

上述單體(X)之聚合方法不特別限定，基於工業生產性觀點，較佳為自由基聚合法，基於提高所得聚合物之分子量的觀點，更佳為乳化聚合法。

【0028】本發明之菌綠烯聚合物之製造方法，係將含有菌綠烯之單體(X)進行乳化聚合，以使聚合率為 60% 以上。

於本發明之製造方法中，聚合率愈高，愈可增加自由基鏈轉移至菌綠烯聚合物所具有之不飽和殘基時所衍生的分支結構，因此，可減小 α 之數值。基於所述觀點，聚合率為 60% 以上，較佳為 70% 以上，更佳為 80% 以上，再更佳為 90% 以上。

此外，聚合率可藉由後述之實施例所記載的方法求得。

【0029】用於本發明之製造方法之單體(X)所含的菌綠烯可為 α -菌綠烯，又，亦可為前述式(I)所示之 β -菌綠烯，也可混合使用 α -菌綠烯與 β -菌綠烯。用於本發明之製造方法之菌綠烯，基於製造容易性觀點，較佳含有 β -菌綠烯，該菌綠烯總量中之 β -菌綠烯的含量較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上，再更佳為 100 莫耳%。

用於本發明之製造方法之單體(X)中之菌綠烯的含量較佳為超過 50 莫耳%且為 100 莫耳%以下的範圍，更佳為 60 莫耳%以上 100 莫耳%以下的範圍，再更佳為 65 莫耳%以上 100 莫耳%以下的範圍，進而更佳為 70 莫耳%以上 100 莫耳%以下的範圍。

單體(X)亦可進一步含有菌綠烯以外之其他單體。

作為所述其他單體，可列示可形成前述之單體單元(b)的單體。

用於本發明之製造方法之單體(X)中之其他單體的含量較佳為 0 莫耳%以上且小於 50 莫耳%的範圍，更佳為 1 莫耳%以上且小於 50 莫耳%的範圍，再更佳為 5 莫耳%以上 40 莫耳%以下的範圍，再更佳為 8 莫耳%以上 35 莫耳%以下的範圍，進而更佳為 10 莫耳%以上 30 莫耳%以下的範圍。

【0030】本發明之製造方法之乳化聚合係在使上述單體(X)分散於水中的乳膠中進行。相對於水 100 質量份之單體(X)的用量，以生產性觀點而言較佳為 20 質量份以上，更佳為 30 質量份以上，再更佳為 40 質量份以上。另一方面，單體(X)的用量增多時，則乳膠會成為高黏度，因此單體(X)的用量較佳為 200 質量份以下，更佳為 100 質量份以下，再更佳為 80 質量份以下。

【0031】在本發明之製造方法之乳化聚合中，通常使用乳化劑。作為所述乳化劑，可使用例如：烷基苯磺酸鈉、高級脂肪酸鈉、松香系皂等的陰離子系界面活性劑；烷基聚乙二醇、壬基酚乙氧化物等的非離子系界面

活性劑；二(十八基)二甲基氯化銨、氯化苄烷銨等的陽離子系界面活性劑；椰油醯胺丙基甜菜鹼、椰油醯胺丙基羥基磺基甜菜鹼等的兩性界面活性劑等。此等乳化劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

所述乳化劑的用量，相對於水 100 質量份，較佳為 0.5～40 質量份，更佳為 1～30 質量份。

【0032】在本發明之製造方法之乳化聚合中，通常使用自由基聚合起始劑(以下單稱「聚合起始劑」)。作為所述聚合起始劑，可舉出：水溶性無機系起始劑、水溶性偶氮系起始劑、油溶性偶氮系起始劑、有機過氧化物等。

【0033】作為水溶性無機系起始劑，可舉出：過氧化氫、過硫酸鈉、過硫酸鉀等。

作為水溶性偶氮系起始劑，可舉出：2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸鹽二水合物、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[N-(2-羥乙基)-2-甲基丙脒]水合物、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮雙(1-亞胺基-1-吡咯啉基-2-甲基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]等。

【0034】作為油溶性偶氮系起始劑，可舉出：2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-碳化腈)、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲醯胺、2,2'-偶氮雙[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙

醯胺]、2,2'-偶氮雙(N-丁基-2-甲基丙醯胺)、二甲基 2,2'-偶氮雙(異丁酸酯)等。

【0035】作為有機過氧化物，可舉出：過氧化雙-3,5,5-三甲基己醯基、過氧化二月桂醯基、過氧化二苯甲醯等的過氧化二醯基；氫過氧化 1,1,3,3-四甲基丁基、氫過氧化異丙苯、氫過氧化三級丁基等的氫過氧化物；過氧化雙異苯丙基、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、1,3-雙(三級丁基過氧基異丙基)苯、過氧化三級丁基苯丙基、過氧化二三級丁基、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔-3 等的過氧化二烷基；2,2-雙(4,4-二三級丁基過氧基環己基)丙烷、1,1-二三級丁基過氧基環己烷、2,2-二三級丁基過氧基丁烷等的過氧化縮酮；過氧基新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧基新癸酸 α -異丙苯基酯、過氧基新癸酸三級丁基酯、過氧基新庚酸三級丁基酯、過氧基三甲基乙酸三級丁基酯、過氧基-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁基-酯、過氧基 2-乙基己酸三級戊基酯、過氧基 2-乙基己酸三級丁基酯、過氧基六氫對苯二甲酸二三級丁基酯、過氧基 3,5,5-三甲基己酸三級戊基酯、過氧基 3,5,5-三甲基己酸三級丁基酯、過氧基乙酸三級丁基酯、過氧基苯甲酸三級丁基酯等的烷基過氧酯；二-2-乙基己基過氧基二碳酸酯、二異丙基過氧基二碳酸酯、三級丁基過氧基異丙基碳酸酯、三級丁基過氧基 2-乙基己基碳酸酯、1,6-雙(三級丁基過氧基羰氧基)己烷等的過氧基碳酸酯等。

【0036】此等之中，基於菌綠烯聚合物的高分子量化觀點，較佳為選自水溶性偶氮系起始劑及有機過氧化物的 1 種以上。

在水溶性偶氮系起始劑之中，較佳為選自 2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸鹽二水合物、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]水合物、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、及 2,2'-偶氮雙(1-亞胺基-1-吡咯啉基-2-甲基丙烷)二鹽酸鹽的 1 種以上，更佳為 2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]。

有機過氧化物之中，較佳為氫過氧化物，更佳為氫過氧化異丙苯。

所述聚合起始劑的用量，相對於水 100 質量份，較佳為 0.01～1 質量份，更佳為 0.05～0.5 質量份。

【0037】另外，亦可與上述聚合起始劑共同使用還原劑。作為所述還原劑，可舉出：氯化亞鐵、硫酸亞鐵等的鐵化合物；硫酸氫鈉、重亞硫酸鈉、亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉等的鈉鹽；抗壞血酸、雕白粉、連二亞硫酸鈉、三乙醇胺、葡萄糖、果糖、甘油醛、乳糖、阿拉伯糖、麥芽糖等的有機系還原劑等。其中，較佳為併用上述之鐵化合物與有機系還原劑。

所述還原劑的用量，相對於水 100 質量份，較佳為 0.001～0.2 質量份的範圍，更佳為 0.005～0.1 質量份的範圍。

併用作為還原劑之鐵化合物與有機系還原劑時，所述鐵化合物的用量，相對於水 100 質量份，較佳為 0.001～0.05 質量份，更佳為 0.001～0.01 質量份；有機系還原劑的用量，相對於水 100 質量份，較佳為 0.005～0.1 質量份，更佳為 0.01～0.05 質量份。

【0038】使用還原劑時，可視需求使用乙二胺四乙酸-2 鈉鹽、焦磷酸鉀等的添加劑。

【0039】於本發明之製造方法中，亦可對乳化聚合之系統內，視需求添加鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，可使用正辛硫醇、正十二硫醇、三級十二硫醇、十六硫醇、正十八硫醇等的硫醇；巯乙酸、巯乙酸 2-乙基己酯、巯乙酸甲氧基丁酯、 β -巯丙酸、 β -巯丙酸甲酯、 β -巯丙酸 2-乙基己酯、 β -巯丙酸 3-甲氧基丁酯、巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二醇等的硫醇類； α -甲基苯乙烯二聚物等鏈轉移常數較大的烴化合物等。

所述鏈轉移劑的用量，相對於單體(X)100 質量份，較佳為 5 質量份以下，更佳為 3 質量份以下。

【0040】於本發明之製造方法中，亦可對乳化聚合之系統內，視需求添加增黏抑制劑。作為增黏抑制劑，可舉出氯化鉀、氯化鈉、乙酸鈉等。

於本發明之製造方法中，若併用乳化劑與增黏抑制劑時，增黏抑制劑的用量，基於乳膠中之微胞的穩定性觀點，相對於乳化劑 100 質量份，較佳為 20 質量份以下，更佳為 10 質量份以下，再更佳為 5 質量份以下。

【0041】本發明之製造方法之乳化聚合，較佳為在包含單體(X)、水、及視需求包含上述之乳化劑、還原劑、添加劑、鏈轉移劑、增黏抑制劑的乳膠中添加聚合起始劑來進行。較佳的是所述乳膠中的氧在添加聚合起始劑前，預先充分地去除。

【0042】聚合起始劑之添加方法無特別限制，可為整批添加、間歇添加、連續添加任一種。連續添加聚合起始劑時的添加時間較佳為6小時以下，更佳為4小時以下。間歇添加聚合起始劑時，包含未添加之時間之添加時間的合計時間較佳為8小時以下，更佳為6小時以下；又添加時間的間隔較佳為2小時以下，基於確保聚合速度觀點，更佳為1小時以下。

與聚合起始劑共同使用上述還原劑時，基於提高起始劑效率的觀點，較佳為間歇添加或連續添加聚合起始劑，更佳為連續添加。

【0043】使用水溶性之聚合起始劑時，只要作成水溶液來添加即可，使用難溶於水的聚合起始劑時，可使用水及乳化劑事先調製聚合起始劑的乳化液，再將其添加。此時，使用之乳化劑可與乳化聚合中所使用者相同或相異。又，亦可組合2種以上的乳化劑。

【0044】乳化聚合的聚合溫度，通常較佳為0～100℃的範圍，基於提高聚合率的觀點，較理想為50～90℃。

【0045】於本發明之製造方法中，可藉由鹽析、酸析、冷凍、溶劑添加等周知之方法從乳化聚合後的乳膠回收菌綠烯聚合物。又，亦可將如此回收之菌綠烯聚合

物進一步藉由清洗、再沉澱、蒸氣汽提等周知之方法予以純化。

【0046】於本發明之製造方法中，基於抑制菌綠烯聚合物的劣化之觀點，亦可添加抗老化劑。就抗老化劑而言，基於抑制聚合反應後之菌綠烯聚合物在回收處理或純化處理中的劣化之觀點，可在添加於乳化聚合後之乳膠後，再對菌綠烯聚合物實施回收處理或純化處理。又，基於抑制所得菌綠烯聚合物使用中的劣化之觀點，亦可於菌綠烯聚合物的回收處理後或純化處理後再添加。在添加抗老化劑於乳化聚合後之乳膠的情況下，於菌綠烯聚合物的回收處理或純化處理中，添加之抗老化劑有時會被去除，因此，較理想的是在菌綠烯聚合物的回收處理後或純化處理後再度添加。

【0047】就抗老化劑而言，可使用一般的材料。具體而言，可使用：氫醌、氫醌單甲醚、2,5-二三級丁基酚、2,6-二(三級丁基)-4-甲酚、單(或二、或三)(α -甲基苯甲基)酚等的酚系化合物；2,2'-亞甲雙(4-乙基-6-三級丁基酚)、4,4'-亞丁雙(3-甲基-6-三級丁基酚)、4,4'-硫基雙(3-甲基-6-三級丁基酚)等的雙酚系化合物；2-巰基苯并咪唑、2-巰甲基巰基苯并咪唑等的巰基苯并咪唑系化合物；6-乙氧基-1,2-二氫-2,2,4-三甲基喹啉、二苯基胺與丙酮之反應物、2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉聚合物等的胺-酮系化合物；N-苯基-1-萘胺、烷基化二苯基胺、辛基化二苯基胺、4,4'-雙(α , α -二甲基苯甲基)二苯基胺、對(對甲苯磺胺)二苯基胺、N,N'-二苯基-對苯二胺等的芳香

族二級胺系化合物；1,3-雙(二甲基胺基丙基)-2-硫脲、三丁基硫脲等的硫脲系化合物等。

[實施例]

【0048】以下，根據實施例對本發明詳細進行說明，惟本發明非限定於此等實施例。

本實施例及比較例中所使用的各成分如下：

【0049】

(乳化劑)

- ・陰離子系界面活性劑：松香系皂[歧化松香皂，商品名「RONDIS K-25」(固體成分 25 質量%)，荒川化學工業股份有限公司製]

(聚合起始劑)

- ・水溶性偶氮系起始劑：2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺][商品名：VA-086，和光純藥工業股份有限公司製]

- ・氫過氧化物：氫過氧化異丙苯

(還原劑)

- ・鐵化合物：硫酸亞鐵(七水合物)

- ・有機系還原劑：雕白粉

(添加劑)

- ・乙二胺四乙酸-2 鈉鹽

- ・焦磷酸鉀

(增黏抑制劑)

- ・氯化鉀

(抗老化劑)

• 2,6-二(三級丁基)-4-甲酚(BHT)[本州化學工業股份有限公司製]

【0050】

實施例 1

(菌綠烯聚合物的製造)

對具備攪拌機、及回流管的分離式燒瓶饋入 186.5g 的離子交換水、18g 的乳化劑(RONDISK-25)、100g 的 β -菌綠烯、0.5g 的增黏抑制劑(氯化鉀)、及 0.25g 的水溶性偶氮系起始劑(VA-086)，進行約 30 分鐘除氣後加熱至 80℃ 而開始聚合。保持於 80℃，使其進行 6 小時聚合後，冷卻至 40℃，得到乳化液。

將所得乳化液投入於丙酮使聚合物沉澱並予以回收，添加 0.1g 的 BHT 進行混煉後，使其乾燥。將經乾燥之聚合物溶解於 THF，調製成 5 質量%的溶液，滴下至該溶液之約 5 質量倍的甲醇，而進行再沉澱。對所得聚合物添加 0.1g 的 BHT，進行混煉後，以 200Pa、25℃ 使其乾燥 48 小時而得到菌綠烯聚合物(以下亦稱「聚合物 1」)。針對所得聚合物 1，根據後述之方法進行評定。將結果示於表 1。

【0051】

實施例 2

(聚合起始劑乳化液的調製)

將 0.17g 的聚合起始劑(氫過氧化異丙苯)、0.11g 的乳化劑(RONDIS K-25)添加於 5.96g 的離子交換水使其進行乳化，得到聚合起始劑乳化液。

(菌綠烯聚合物的製造)

對具備攪拌機、及回流管的分離式燒瓶饋入 186.5g 的離子交換水、18g 的乳化劑(RONDIS K-25)、100g 的 β -菌綠烯、0.5g 的增黏抑制劑(氯化鉀)、0.01g 的鐵化合物[硫酸亞鐵(七水合物)]、0.03g 的有機系還原劑(雕白粉)、0.02g 的乙二胺四乙酸-2 鈉鹽及 0.21g 的焦磷酸鉀，進行約 30 分鐘除氣後加熱至 80℃。一面保持於 80℃，一面使用供油泵，花費 4 小時以一定速度添加前述聚合起始劑乳化液。添加結束後，在 80℃ 下追加進行 1 小時，使其進行聚合共計 5 小時後，冷卻至 40℃ 而完成反應，得到乳化液。

將所得乳化液投入於丙酮並回收聚合物，添加 0.1g 的 BHT 進行混煉後，使其乾燥。將經乾燥之聚合物溶解於 THF，調製成 5 質量%的溶液，滴下至該溶液之約 5 質量倍的甲醇，而進行再沉澱。對所得聚合物添加 0.1g 的 BHT，進行混煉後，以 200Pa、25℃ 使其乾燥 48 小時而得到菌綠烯聚合物(以下亦稱「聚合物 2」)。針對所得聚合物 2，根據後述之方法進行評定。將結果示於表 1。

【0052】

實施例 3

(菌綠烯聚合物的製造)

除使用 82g 的 β -菌綠烯與 18g 的苯乙烯的混合物來替代實施例 2 中 100g 的 β -菌綠烯以外係以與實施例 2 同樣的方法得到菌綠烯聚合物(以下亦稱「聚合物 3」)。針對所得聚合物 3，根據後述之方法進行評定。將結果示於表 1。

【 0053 】

比較例 1

(菌綠烯聚合物的製造)

對經過氮氣取代而乾燥的耐壓容器饋入 1490g 之作為溶劑的環己烷、1.24g 之作為聚合起始劑的二級丁基鋰 (10.5 質量 % 環己烷溶液)，昇溫至 50℃ 後，以 10ml/分添加預先調製之 300g 的丁二烯與 1200g 的 β -菌綠烯的混合物進行 1 小時聚合。對所得聚合反應液添加 0.65g 甲醇而中止聚合後，使用 1500g 的水清洗聚合反應液。分離清洗後的聚合反應液與水，在 70℃ 下乾燥 12 小時，而得到菌綠烯聚合物 (以下亦稱「聚合物 4」)。

針對所得聚合物 4，根據後述之方法進行評定。將結果示於表 1。

【 0054 】

比較例 2

(菌綠烯聚合物的製造)

對經過氮氣取代而乾燥的耐壓容器饋入 1790g 之作為溶劑的環己烷、0.9g 之作為聚合起始劑的二級丁基鋰 (10.5 質量 % 環己烷溶液)，昇溫至 50℃ 後，添加 3g 的 THF，以 10ml/分添加預先調製之 276g 的苯乙烯與 924g 的 β -菌綠烯的混合物進行 1 小時聚合。對所得聚合反應液添加 0.47g 甲醇而中止聚合後，使用 1800g 的水清洗聚合反應液。分離清洗後的聚合反應液與水，在 70℃ 下乾燥 12 小時，而得到菌綠烯聚合物 (以下亦稱「聚合物 5」)。

針對所得聚合物 5，根據後述之方法進行評定。將結果示於表 1。

【0055】

比較例 3

(菌綠烯聚合物的製造)

除實施例 3 中在 5℃ 下進行聚合以外係以與實施例 3 同樣的方法得到菌綠烯聚合物(以下亦稱「聚合物 6」)。針對所得聚合物 6，根據後述之方法進行評定。將結果示於表 1。

【0056】使用實施例及比較例中所得之聚合物 1～6，依循以下所示方法進行評定。

【0057】

(聚合率)

聚合率係由相對於饋入單體量(W1)之回收的聚合物量(W2)算出。

$$\text{聚合率}(\%) = W2/W1 \times 100$$

【0058】

(絕對分子量(M)、慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 、絕對分子量(Mt))

使 10mg 所得菌綠烯聚合物溶解於 1ml 的 THF，在 40℃ 的熱水浴中振盪 2 小時，得到濃度 1g/dl 之菌綠烯聚合物的稀薄溶液。將該稀薄溶液以孔徑 0.45μm 的濾器過濾後，將其作為測定試料，使用 SEC-MALS(粒徑排阻層析法-多角度光散射)裝置[HPLC 系統(Waters 公司製「Allians Separation Module 2695」)、多角度光散射檢測器(Wyatt Technology 公司製「DAWN E」)、管柱(昭

和電工股份有限公司製「LKF-806L」(連接 2 根))], 依下述之條件進行分析。

經基線校正及決定峰範圍後，求出絕對分子量(M)及慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 。又，求出由上述分析所得之層析圖中峰頂的絕對分子量(Mt)。

[測定條件]

檢測器：多角度光散射檢測器

沖提液：THF

管柱溫度：40℃

流速：1.0mL/分

注入量：100μL

【0059】

(式(1)中的斜率 α)

將使用上述 SEC-MALS 裝置所得之菌綠烯聚合物的絕對分子量(M)與慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ ，以橫軸為絕對分子量(M)的對數 $[\log(M)]$ 、縱軸為慣性半徑 $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ 的對數 $[\log\{\langle r_g^2 \rangle^{1/2}\}]$ 進行兩對數作圖，再藉由最小平方法進行直線近似估算，而得到前述通式(1)所示之直線。 α 係由該直線在絕對分子量(M)為 50 萬以上、2,000 萬以下之範圍的斜率算出。

【0060】

(慕尼黏度)

作為橡膠組成物之成形加工性的指標，係依據 JIS K6300，測定所得菌綠烯聚合物在 100℃ 下的慕尼黏度(預加熱 1 分鐘後，開始旋轉 4 分鐘後)。數值愈小則成形加工性愈良好。

【0061】表 1

	聚合物	單體單元 含量(莫耳%)		聚合率 (%)	峰頂的 絕對分子量 [Mt($\times 10^6$)]	α	慕尼 黏度
	種	(a)	(b)				
實施例 1	1	100	0	95	2.8	0.3	2
實施例 2	2	100	0	92	2.9	0.3	3
實施例 3	3	70	30	93	3.3	0.3	7
比較例 1	4	51	49	98	1.3	0.5	41
比較例 2	5	63	37	98	1.2	0.6	15
比較例 3	6	70	30	42	1.5	0.5	16

【0062】由表 1 顯示，相對於實施例 1～3 係 α 的值均小於 0.5，比較例 1～3 則係 α 的值為 0.5 以上。

又，實施例 1～3，其與比較例 1～3 相比，即使為高分子量，但慕尼黏度較低，具有較高的流動性。從而，根據本發明時，由於分子量與黏度的平衡優良，因此能夠獲得良好的成形加工性。

[產業上可利用性]

【0063】本發明之聚合物由於為高分子量，同時具有高流動性，且成形加工性優良，故可適用於輪胎等的橡膠組成物。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

- 1.一種菌綠烯聚合物，其係含有來自菌綠烯之單體單元(a)之菌綠烯聚合物，其藉由粒徑排阻層析法-多角度光散射法所得之在四氫呋喃的稀薄溶液中之慣性半徑($\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$)與絕對分子量(M)滿足下述式(1)：

$$\log \{ \langle r_g^2 \rangle^{1/2} \} = \alpha \log (M) + \beta \quad (1)$$

(式(1)中， α 表示小於0.5之正的常數， β 表示常數)。

- 2.如請求項1之菌綠烯聚合物，其中該菌綠烯聚合物之藉由粒徑排阻層析法-多角度光散射法所得之層析圖中峰頂的絕對分子量(Mt)為100萬以上。
- 3.如請求項1或2之菌綠烯聚合物，其中單體單元(a)係來自 β -菌綠烯之單體單元。
- 4.如請求項1至3中任一項之菌綠烯聚合物，其中該菌綠烯聚合物中之單體單元(a)的含量超過50莫耳%。
- 5.如請求項1至4中任一項之菌綠烯聚合物，其中式(1)中之 α 為0.4以下。
- 6.如請求項1至5中任一項之菌綠烯聚合物，其中該菌綠烯聚合物進一步含有來自菌綠烯以外之其他單體之單體單元(b)，且該菌綠烯聚合物中之單體單元(b)的含量為1莫耳%以上且小於50莫耳%。
- 7.一種如請求項1至6中任一項之菌綠烯聚合物之製造方法，其將含有菌綠烯之單體(X)進行乳化聚合，以使聚合率為60%以上。