

## 五、發明說明 ( 1 )

本發明係關於含有乙烯基芳族烴及／或共軛二烯臂狀物和聚二甲基矽氧烷臂狀物的星狀嵌塊共聚物。本發明還關於製成此種嵌塊共聚物的方法。

聚苯乙烯和聚二甲基矽氧烷的線型嵌塊共聚物皆是已知的，例如自 J.C. Salam 等人，巨大分子 (MACROMOLECULES) 第 3 冊，第 1 號 (1970 年)，第 1-4 頁；I. Jansen 等人，PLASTE KAUTSCH. 31 (12)，第 441-447 頁 (1984 年) 和美國專利第 4,143,089 號；第 4,148,838 號及第 4,273,896 號而來。在此種線型聚合物的嵌塊共聚反應中，聚苯乙烯是由有機鋰起始劑的陰離子式聚合反應所產生，而因此所產生的活聚合物 ( $PS-Li^+$ ) 則是在一種極性促進劑存在下直接和六甲基環三矽氧烷 ( $Me_2SiO$ )<sub>3</sub> 反應，或是先和含矽橫越劑 (cross-over agent) 反應、再於極性促進劑存在下和六伸甲基環三矽氧烷起反應。在所有這些方法中，聚二甲基矽氧烷嵌塊是在 (已矽烷鹼化) 活乙烯基芳族烴聚合物嵌塊的尾端生長出。

此種聚合物併合如聚苯乙烯的乙烯基芳族烴的強度、和聚二甲基矽氧烷的高彈性及其相較於聚苯乙烯的極低溶解度參數與  $T_g$ 。這些聚合物常用於工程熱塑性物質和介面不活性塗料的衝擊改良。但是，此種線型嵌塊共聚物具有相對高的黏度，因為它們僅能在相對較低的固體物含量下製成。本發明尋求提供聚二甲基矽氧烷嵌塊共聚物，其能用於如已知線型者的類似目的、但具遠為較低的黏度，由此其可於溶液中以較高固體物含量製造 (且因而較便宜)，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(二)

其將更易於加工以供最終用途應用。

因此，本發明係關於一種星狀嵌塊共聚物，其包括：

(a) 至少三個由至少一個陰離式聚合之單體所成的臂狀物，該單體係選自單乙烯基芳族烴、共軛二烯及其混合物，

(b) 至少三個由聚二甲基矽氧烷而成的臂狀物，和

(c) 一種聚烯基芳族偶合劑中心，臂狀物(a)和(b)係自此中心向外輻射散出。

本發明還關於製成此等星狀嵌塊共聚物的方法，其包括如下的依序步驟：

(a) 陰離子式聚合該可陰離子聚合的單體以產生出活聚合物臂狀物，

(b) 令產生自步驟(a)的活聚合物臂狀物與聚烯基芳族偶合劑反應以偶合住該臂狀物，

(c) 在極性促進劑存在下令步驟(b)的產物與六甲基環三矽氧烷聚合，和

(d) 終止該聚合反應。

如已周知者，含芳族及／或乙烯不飽和之聚合物可由聚合單乙烯基芳族烴和／或共軛二烯單體而製得。這些聚合物自此以後將總和統稱為經陰離子式聚合之聚合物。在本發明之星狀嵌塊共聚物中存在的經陰離子式聚合之聚合物嵌塊或臂狀物，可均為聚(單乙烯基芳族烴)均聚物臂狀物，聚(共軛二烯)均聚物臂狀物或該等可為含單乙烯基芳族烴和共軛二烯的無規、錐形或嵌塊共聚物。當共聚物臂狀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (3)

物參與其中時，臂狀物可經由終端單乙烯基芳族烴和經由終端共軛二烯單體分子而偶合。因此，在嵌塊共聚物臂狀物之情形中，關於星狀嵌塊共聚物之臂狀物的一些可能結構有：A，B，AB，BA，ABA，BAB，ABAB等，其中A是單乙烯基芳族烴嵌塊而B是共軛二烯嵌塊。

一般而言，經陰離子式聚合之聚合物臂狀物可用溶液陰離子技術製備，其包括在了一種適當的溶劑中、於-150℃至300℃範圍（較佳是在0℃至100℃範圍）的溫度下將欲聚合的單體同時或依序地和一種陰離子聚合起始劑接觸。而特別有效的陰離子聚合起始劑是有機鹼金屬化合物，其中烷基鋰化合物（例如正丁基鋰或第二丁基鋰）為最佳者。

可經陰離子式聚合的單乙烯基芳族烴包括苯乙烯和各種經烷基取代的苯乙烯，例如 $\alpha$ -甲基苯乙烯和對甲基苯乙烯。而較佳是使用苯乙烯。可經陰離子式聚合的共軛二烯則包括含有自4至8個碳原子的共軛二烯，例如1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、甲基戊二烯和3,4-二甲基-1,3-己二烯。其中，1,3-丁二烯和異戊二烯是較佳者。

通常而言，可使用任何在先前技藝中常用於此種聚合物製備的已知溶劑。而最適合的溶劑包括直鏈式和支鏈式烴，例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷和類似者，以及環脂族烴，例如環戊烷、環己烷、環庚烷和類似者。這些物料中的二個或更多個的混合物也可適於使用。

可如上述聚合乙烯基芳族烴（較佳為苯乙烯）及／或共軛

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

二烯(較佳是異戊二烯)。當聚合完成時，活聚合物嵌塊或臂狀物是存於聚合混合物中，可稱此為 $P-Li^+$  (為了此後方便，活聚合物臂狀物將都簡寫成 $P-Li^+$ )。這些活聚合物臂狀物接著和一種多官能偶合劑反應，較佳是在40至100℃溫度下，其中偶合劑對活聚合物臂狀物的莫耳比率較佳是自1:1至6:1。若在此聚合物臂狀物中包括二烯，則該二烯可先聚合生成嵌塊、再生成PS嵌塊，而此取決於其是否意欲將苯乙烯或二烯嵌塊直接偶合至偶合劑上。

偶合劑是聚烯基芳族偶合劑。而最佳的偶合劑是二乙烯基苯，此因其易於以商業量購得。聚烯基芳族偶合劑中能生成星狀聚合物者係揭示在，例如加拿大專利第716,645號和美國專利第4,010,226號、第3,985,830號及第4,391,949號。而合適的聚乙烯基芳族化合物之例子有1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯、1,2,4-三乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、1,8-二乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基苯、2,4-二乙烯基聯苯、3,5,4'-三乙烯基聯苯、1,2-二乙烯基-3,4-二甲基苯、1,5,6-三乙烯基-3,7-二乙基苯、1,3-二乙烯基-4,5,6-三丁基苯、2,2'-二乙烯基-4-乙基-4'-丙基聯苯和類以者。根據本發明，二乙烯基芳族烴中每分子含最多26個碳原子者較適於使用。正如前所述，特別較適合者是二乙烯基苯，不論是鄰位、間位或對位之異構物。商業的二乙烯基苯，其是該異構物的混合物，也可使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

活聚合物臂狀物和偶合劑的反應將產生出具偶合至偶合劑之聚合物臂狀物的聚合物，而若使用二乙烯基苯 (DVB) 為偶合劑，則可以  $(P)_n-DVB-nLi^{+n}$  代表。因此，此物種留下了可更進一步反應的活聚合物。

在本方法中的第二步驟是，在一種極性促進劑存在下，令上述經偶合的聚合物物種與六甲基環三矽氧烷  $(Me_2SiO)_3$  反應。該促進劑可為環狀醚類、二醚類或二胺類，例如四氫呋喃、二乙基甘醇二甲醚 (diethylglyme)、1,2-二乙氧乙烷、或 N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺。而其目的是要減少六甲基環三矽氧烷和活性共軛聚合物物種的反應時間。較佳者，此反應是在自 30℃ 至 120℃ 溫度下進行，六甲基三矽氧烷的濃度是總聚合混合物之 1 至 25% 重量百分比，而所用之促進劑量是自 100 ppm 至實質上 100% 重量百分比 (即，以極性促進劑為溶劑)。

在此步驟中，聚二甲基矽氧烷聚合物臂狀物係在第一次偶合反應後留下的活性位置處自偶合劑中心向外生長。另一方式是將一部份矽氧烷單體在 50 至 80℃ 下先放入，以起始聚合反應歷 0.5 至 4 小時，然後再於 60 至 120℃ 加入剩下單體並反應歷 1 至 4 小時。此是有利的，因為它會將因矽氧烷中雜質的漸弱 (die-out) 減至最小。最後的步驟是聚合的終止。而此可由加入一種終止劑，例如乙烯基甲基氯矽烷、乙酸或三甲基氯矽烷，至聚合溶液中所完成。其他適合的終止劑包括醇類、羧酸類和其他酸性質子源。

本發明的星狀聚合物將含至少 3 個，且更適合含 10 至 35

## 五、發明說明( )

個經陰離子式聚合之臂狀物，因為此對用於偶合中 DVB:Li 比率的範圍是典型的。同時，本發明的星狀聚合物將至少有 3 個和更適合自 10 至 35 個聚二甲基矽氧烷臂狀物，因為此反應通常會產生出每個經陰離子式聚合之臂狀物有一個聚二甲基矽氧烷臂狀物。而較佳地，則每種類型將有 15 - 20 個臂狀物，因為此對通常的 3:1 DVB:Li 比率是典型的。這些聚合物係有用於工程熱塑性物質、介面不活性塗料、和低能量表面的衝擊改良。

### 實例

將 25 公克苯乙烯 (0.24 莫耳), 355 公克環己烷和 3.57 毫升的 1.4 容積莫耳濃度第二丁基鋰之環己烷溶液 (5 毫莫耳) 加至一個 1 公升瓶形反應器內。在 50℃ 下聚合此混合物歷 30 分鐘。然後將二乙烯基苯 (15 毫莫耳) 和苯乙烯 (60 毫莫耳) 的混合物加入此聚合混合物中。其中二乙烯基苯和苯乙烯混合物的加入量是足以使二乙烯基苯對鋰的比率為 3:1 者。在二乙烯基苯混合物加入後，令偶合反應在 50℃ 下進行歷 30 分鐘。而溶液則變成略帶紅色的橘色。

將已製得的濃  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$  / 環己烷 / 1, 2 - 二乙氧乙烷 (促進劑) 溶液加入已偶合聚合物混合物中。然後加入 20 公克的 50% 重量百分比  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$  和 10% 重量百分比 1, 2 - 二乙氧乙烷的溶液。令反應在 60℃ 發生直到略帶紅之橘色的苯乙烯基鋰顏色消失為止。而在加熱 2 小時後溶液的顏色會極緩慢地變淡。

其次，將 305 公克第二種已製得  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$  / 環己烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

/1,2-二乙氧乙烷溶液(22%重量百分比 $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ ;2%重量百分比1,2-二乙氧乙烷)加至1公升反應器中。令這些成份在佔總量1%重量百分比的1,2-二乙氧乙烷存在下於70℃時反應歷3小時。最後的溶液則具乳白光的顏色。最後經由加入1.6公克(15毫莫耳)三甲基矽氯化物而終止聚合反應。

聚苯乙烯/聚二甲基矽氧烷星狀聚合物是由凝膠滲透式色層分析法(GPC)所決定,具有5,000峰分子量的聚苯乙烯嵌塊且由NMR所決定出有27%重量百分比聚乙烯。而由GPC和NMR所決定之星狀聚合物的全部分子量是約125,000。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 四、中文發明摘要(發明之名稱： 星狀聚二甲基矽氧烷嵌塊共聚物及其製法 )

一種星狀嵌塊共聚物，其係含乙烯基芳族烴及／或共軛二烯聚合物臂狀物，和自一個聚烯基芳族偶合劑中心向外輻射狀散出之聚二甲基矽氧烷臂狀物，該共聚物是由先陰離子式聚合乙烯基芳族烴及／或共軛二烯以產生活聚合物臂狀物，再令該活聚合物臂狀物和聚烯基芳族偶合劑反應至偶合住臂狀物，又在一種極性促進劑存在下令該經偶合產物與六甲基環三矽氧烷聚合，且接著終止該聚合反應。

## 英文發明摘要(發明之名稱： "STAR-SHAPED POLYDIMETHYLSILOXANE BLOCK COPOLYMERS AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF" )

A star block copolymer comprised of vinyl aromatic hydrocarbon and/or conjugated diene polymer arms and polydimethylsiloxane arms radiating outwardly from a polyalkenyl aromatic coupling agent core-is produced by first anionically polymerizing a vinyl aromatic hydrocarbon and/or a conjugated diene to produce living polymer arms, reacting the living polymer arms with a polyalkenyl aromatic coupling agent to couple the arms thereto, polymerizing this coupled product with hexa-methylcyclotrisiloxane in the presence of a polar promoter and then terminating the polymerization.

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

美

1992.12.23

996285

299339公告本

83年12月18日修正補充

(合本)

|      |            |
|------|------------|
| 申請日期 | 82.11.29   |
| 案 號  | 82110051   |
| 類 別  | C084 77442 |

A4

C4

修正本(83年12月)

(以上各欄由本局填註)

299339

## 發明專利說明書

|             |               |                                                                                             |
|-------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 星狀聚二甲基矽氧烷嵌塊共聚物及其製法                                                                          |
|             | 英 文           | "STAR-SHAPED POLYDIMETHYLSILOXANE BLOCK COPOLYMERS AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF" |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | 羅蘭·詹姆斯·荷克梅爾                                                                                 |
|             | 國 籍           | 美國                                                                                          |
|             | 住、居所          | 美國德州休士頓市偉帕克路2823號                                                                           |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | 荷蘭商蜆殼國際研究所                                                                                  |
|             | 國 籍           | 荷蘭                                                                                          |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號                                                                             |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | 瓊安尼斯·亞特·凡·朱帝芬                                                                               |

## 六、申請專利範圍

1. 一種星狀聚二甲基矽氧烷嵌塊共聚物，其包括：
  - (a) 10至35個由至少一個經陰離子式聚合之單體所成的臂狀物，該單體係選自苯乙烯、丁二烯、異戊二烯及其混合物，
  - (b) 10至35個由聚二甲基矽氧烷所成的臂狀物，和
  - (c) 一種選自1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯及其混合物之聚烯烴基芳香族偶合劑的中心，而臂狀物(a)和(b)係自此中心向外輻射散出。
2. 根據申請專利範圍第1項之嵌塊共聚物，其中有15至25個臂狀物(a)和15至25個臂狀物(b)。
3. 一種製備申請專利範圍第1項之星狀聚二甲基矽氧烷嵌塊共聚物之方法，其包括下列步驟：
  - (a) 於0至100℃之溫度下陰離子式聚合可陰離子式聚合的單體以產生活聚合物臂狀物，其中該單體係選自苯乙烯、丁二烯、異戊二烯及其混合物；
  - (b) 令產自步驟(a)之活聚合物臂狀物和一種選自1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯及其混合物之聚烯烴基芳香族偶合劑於40至100℃反應至偶合住臂狀物，其中該偶合劑與該活性聚合物臂狀物之莫耳比為1:1至6:1；
  - (c) 於30至120℃下令步驟(b)產物和濃度為1至25重量%之六甲基環三矽氧烷在濃度為總聚合反應混合物之重量之100 ppm至實質上100%之極性促進劑存在下聚合，該促進劑係選自四氫呋喃、1,2-二乙氧乙烷及二乙基甘醇二甲醚；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 六、申請專利範圍

(d) 終止聚合反應。

4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中步驟(c)是先由加一部份六甲基環三矽氧烷至步驟(b)產物以起始聚合反應，並令反應在50至80℃下進行0.5至4小時，及再加入六甲基環三矽氧烷餘留者，和令反應在60至120℃進行1至4小時至完全而完成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂