

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： 德 西元 1998 年 11 月 28 日 19855062.6

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 ）

本發明係關於主要以乙烯基環己烷為基質之嵌段共聚物及關於其製造方法。該嵌段共聚物可藉壓出或射出模製法而加工形成模製物。由此形成之模製物因其高的熱成型穩定性，良好的力學特性，高的目視透明度及近 UV 範圍，及因其特別低的雙折射及吸水性而特出。

氫化的聚苯乙烯（聚乙烯基環己烷）係由 Hermann Staudinger 於 1929 年首次描述。此等物質具有非常低的雙折射，非常低的吸水性且令人滿意的熱成型穩定性，且特別適合作為光學數據儲存介質之基底物質。US-A4 911 966 中說明聚苯乙烯之氫化產物作為光碟之基底物質的用途。

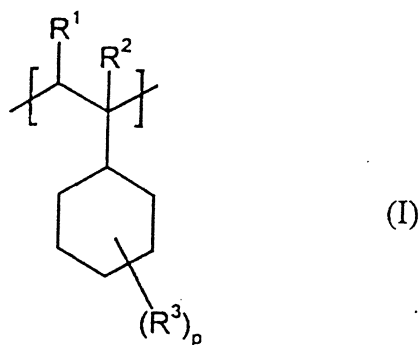
WO 94/21694 及 US-A 5,352,744 中說明了生產具不同顯微組織之氫化聚苯乙烯的製法，且其中使用了特別的催化劑。

藉著使用特別的催化劑來氫化無規聚苯乙烯以形成無規之氫化聚苯乙烯的製法係為已知（EP-A 0322 731, EP-A 0423 100, US-A 5,654,253。US-A 5,612,422; WO 96/34896）。

WO 94/21694 中係敘述其烯聚合物及芳族聚烯基/聚二烯嵌段共聚物藉多相催化反應之完全氫化反應。

由苯乙烯衍生物及共軛二烯所形成之具有二一及三嵌段結構之完全氫化的嵌段共聚物係為已知。與氫化之聚苯乙烯比較時，此等型式之完全飽和的嵌段共聚物一方面言具有改良的力學特徵（增強的衝擊強度及破裂時

五、發明說明(3)



其中，

R^1 及 R^2 各自獨立為氫或 C_1-C_6 烷基，宜為 C_1-C_4 烷基，
 R^3 代表氫或 C_1-C_6 烷基，宜為 C_1-C_4 烷基，特別為甲基及/
 或乙基，或為包含一稠合環之伸烷基，宜為 C_3 或 C_4 伸
 烷基（包含稠合之五-或-六-員環脂族環），
 p 代表 0 或 1 至 5 之整數，宜為 0 或 1 至 3，
 且該軟質嵌段包含
 99-50 重量%，宜為 95-70 重量%，以直鏈或分支之 C_2-C_4
 伸烷基，宜為 C_2-C_8 伸烷基為基質之循環單位，及
 1-50 重量% 宜為 5-30 重量%，式(I)之循環單位。

於軟質嵌段中之循環單位可隨機，交互或梯度型式分
 配。

該硬質嵌段之比例(以整體聚合物計)通常為 65 至 97
 重量%宜為 75 至 95 重量%，且該軟質嵌段之比例為 3 至
 35 重量%，宜為 5 至 25 重量%。

於硬質嵌段及軟質嵌段中相關於式(I)之循環單位可為
 相同或不同。依序的，硬質嵌段及軟質嵌段本身可含有不
 同之相關於式(I)之循環單位。

根據本發明之嵌段共聚物的硬質嵌段可含有多至 35

五、發明說明(4)

重量%之最多的其他循環單位，其係以慣常的烯屬共聚用單體為基質，且其宜含有環己二烯，原冰片烯，二環戊二烯，二氫環戊二烯，四環十二碳烯，乙烯酯類，乙烯醚類，醋酸乙烯酯，順式丁烯二酸衍生物及(甲基)丙烯酸衍生物，其係選擇地被 C_1 - C_4 烷基取代。

根據本發明之嵌段共聚物可選擇的含有其他軟質嵌段，其係包含以具有 2 至 10 個，宜為 2 至 5 個碳原子且選擇地被 C_1 - C_4 烷基取代之飽和脂族烴鏈及其異構型式為基質之循環單位。

根據本發明之嵌段共聚物通常具有 5000-1,000,000，宜為 50,000-500,000，更宜為 80,000-200,000 之分子量(數量平均)，其係藉凝膠滲透色屬分離法用聚苯乙烯校準標準來測定。該硬質嵌段之數量平均分子量通常為 650-970,000，宜為 6500-80,000，更宜為 10,000-190,000。該軟質嵌段之分子量通常為 150-350,000，宜為 1500-170,000，更宜為 2400-70,000，該嵌段共聚物中可含有各自具不同分子量之硬質及軟質嵌段。

除了立體規則之頭-尾連接外，鏈組份間之連接亦可包括小部份之頭-頭連接。共聚物可為線形或可經由一支中心而分支。其亦可具有星形結構。線形嵌段共聚物為本發明範圍內較佳者。

根據本發明之嵌段共聚物可包含不同的嵌段結構，其中末端嵌段各自獨立可組成一硬質或軟質嵌段。其可如下構築，例如：

五、發明說明(6)

其中

R^1, R^2, R^3 及 p 具前述定義，且

R^4 至 R^7 各自獨立為氫或 C_1-C_4 烷基，宜為甲基，

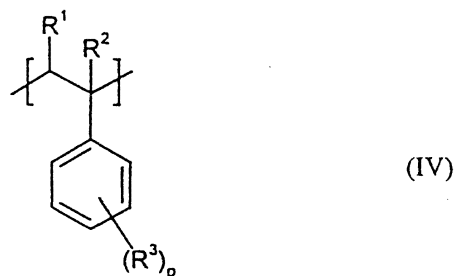
在一續存之聚合反應中進行反應，以形成一預聚合物，並隨即將該預聚合物之碳-碳雙鍵在勻催化劑或不勻催化劑存在之下氫化。

預聚合物之硬質嵌段及軟質嵌段所需之相關於式(II)的單體可相同或不同。硬質嵌段及軟質嵌段可含有不同之以式(II)單體為基質之循環單位。

下列物質較適宜於聚合作用中用作為共聚用單體且加到硬質嵌段中：環己二烯，乙烯基環己烷，乙烯基環己烯，原冰片烯，二環戊二烯，二氫環戊二烯，四環十二碳烯，含烷基化環之苯乙烯， α -甲基苯乙烯，二乙烯基苯，乙烯酯類，乙烯醚類，醋酸乙烯酯，順式丁烯二酸衍生物及(甲基)丙烯酸衍生物等，每一個可選擇地被 C_1-C_4 烷基所取代，或其混合物。

本發明又關於一預聚合物，其含有至少三種嵌段且其含有至少一種硬質嵌段至少一種軟質嵌段。

其中，硬質嵌段含有至少 65，宜為 70，更宜為 75，最宜為 80，特別是 84 重量%之式(IV)循環單位，



(IV)

五、發明說明(7)

其中，

R^1, R^2, R^3 及 p 具前述定義，

且該軟質嵌段含有

99-50 重量%宜為 95-70 重量%以直鏈或分支之含有 2 至 14 個，宜為 2 至 5 個碳原子且選擇地被 C_1-C_4 烯基取代之脂族（選擇地為烯屬）烴鏈為基質之循環單位，及 1 至 50 重量%宜為 5-30 重量%之式（IV）循環單位。

軟質嵌段中之循環單位可以隨機，交互或梯度型式分配。該硬質嵌段之比例通常為 65 至 97 重量%，宜為 75 至 95 重量%，且該軟質嵌段之比例為 3 至 35 重量%，宜為 5 至 25 重量%。

該預聚合物可藉著續存之聚合作用製得，例如續存之陰離子性聚合作用或續存之自由基聚合作用。聚合作用，例如這些，係通常已知於聚合物化學中者。一活性陰離子性聚合作用可藉著鹼金屬或藉鹼金屬烷基合物而啟動，例如以甲基鋰或丁基鋰為特別適合。此等型式之聚合作用的適當溶劑為烴類，例如，環己烷，己烷，戊烷，苯，甲苯等，以及醚類，例如，二乙醚，甲基第三丁基醚或四氫呋喃。

不同的嵌段結構可藉著續存之活性聚合作用製得。於一烴類介質，例如環己烷或苯中之陰離子性聚合作用期間，如果活性雜質，例如水，氧，二氧化碳等除去，不會發生鏈的終止作用，且不會發生鏈的轉移作用。包含所定義之嵌段斷片之嵌段共聚物可藉著依序添加單體或單體之

五、發明說明（ 9 ）

$$M = \frac{\text{單體之總重量 (克)}}{\text{引發劑之量 (莫耳)}}$$

其他因子，例如溶劑，共溶劑或共催化劑亦可對於鏈結構產生靈敏的效應。於本發明中，烴類，例如環己烷，甲苯或苯為於聚合作用中較佳之溶劑，此係因為於此等溶劑中可形成一種含有混合嵌段之嵌段共聚物且二烯單體優先聚合形成高彈性之 1,4-聚二烯。一種含有氧或氮之共溶劑，例如，四氫呋喃，二甲氧基乙烷或 N,N,N¹,N¹-四甲基伸乙基二胺，例如，造成隨機的聚合作用且同時造成優先生成之共軛二烯的 1,2-聚合作用。相反的，鹼金屬醇化物，例如，第三丁醇鋰亦造成隨機的聚合作用，但對於二烯聚合作用期間 1,2/1,4 比例則影響很小。預聚合物中軟質嵌段之微結構可決定在相關氫化之嵌段共聚物之軟質嵌段的微結構。因此，例如，聚-1,4-丁二烯嵌段共聚物之氫化作用造成了聚乙烯斷片，其可結晶。聚-1,2-丁二烯之氫化產物具有一非常高的璃態轉變溫度，且因此不具彈性。具有適當 1,2/1,4 比例之聚丁二烯嵌段的氫化作用可生成彈性的聚（乙烯-共-丁烯）斷片。當使用異戊間二烯作為軟質嵌段所需之共聚用單體時，優先發生 1,4-聚合作用，此係因為氫化作用生成了替代之聚（乙烯-丙烯）彈性體嵌段。通常，二烯之聚合作用之進行為非專一性，且所有可能的異構微結構均在軟質嵌段上發現。在不含共溶劑之烴類介質中，丁二烯及異戊間二烯優先聚合形成-1,4-微結構

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

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 (10)

(約 90%)。

基本上，溫度，壓力及單體濃度對於聚合作用不具決定性。聚合反應之較佳溫度，壓力及單體濃度為在 -60°C 至 130°C 範圍，更佳為 20°C 至 100°C ，由 0.8 至 6 巴，及由 5 至 30 重量%(相關於單體總量及溶劑的量)。

進行根據本發明用來製造嵌段共聚物的方法時可選擇地進行或不進行，宜為不進行，聚合作用及氫化作用階段之間預聚合物的單離處理程序。如果採用處理程序，可藉已知方法，例如沈澱法，於一非溶劑，例如 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 醇或 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 酮中，或例如藉著蒸發擠壓或藉洗提等而進行。於此情形時，預聚合物係再溶解於氫化作用程序之溶劑中。如未進行處理程序，預聚合物溶液可直接被氫化，其可選擇地在鏈終止後及選擇地藉著使用相同於聚合作用程序中使用之惰性溶劑，或於用其他惰性溶劑稀釋之後進行。於後者情況時，飽和烴類，例如，環己烷，己烷，或其混合物為，例如，製法之最佳溶劑。

預聚合物之氫化作用係藉著通常已知之方法來進行(例如，WO 94/02 720，WO 96/34 895，EP-A-322 731)。有多種已知的氫化作用催化劑可用作為催化劑。較佳之實例為 WO 94/21 694 或 WO 96/34 896 中提及之金屬催化劑。任何已知之用於氫化反應之催化劑均可用作為催化劑。適合的催化劑為具大的表面積(例如 100-600 平方公尺/克)及小的平均孔直徑(例如，20-500Å)者。如果其特點在於 98% 孔體積中包含具孔直徑大於 600Å 之孔時

五、發明說明 (11)

(例如，約 1000-4000A)，具小的表面積(例如 >10 平方公尺/克)及大的平均孔直徑的催化劑亦為適用(參見，例如，US-A 5,654,253, US-A 5,612,422 或 JP-A03076706)。特別可使用阮來鎳，披鎳之矽石或矽石/氧化鋁，於碳支架之鎳，及貴金屬催化劑，例如，Pt,Ru, Rh 或 Pd。

通常氫化作用係在 0 及 500°C 溫度間，宜在 20 及 250 °C 間，特別是 60 及 200°C 間進行。

氫化反應中慣常使用之溶劑為例如於 DE-AS 1131 885 中說明者。

反應通常在 1 巴至 1000 巴，宜為 20 至 300 巴，特別是 40 至 200 巴之壓力時進行。

該反應通常造成實際上芳族單位及主鏈上可能之雙鍵的完全氫化作用。氫化作用之程度通常高於 97%，較宜高於 99.5%。氫化作用之程度可藉例如，NMR 或 UV 光譜測定。

催化劑之使用量係根據使用過程而定。反應可以連續，半連續或批次方式進行。

於批次製法中，催化劑對預聚合物之比例通常在 0.3-0.001，宜為 0.2-0.005，最佳為 0.15-0.01 範圍間。

於室溫時，根據本發明之嵌段共聚物呈現出具有微相分離之不定形形態，且因其高透明度，高韌度，低雙折射及高熱成形穩定度而特出。因為其於熔融時的良好流動性，其可藉壓出或射出模製而熱塑性加工形成片狀或任何想要的模製物，且可模鑄成薄膜。

五、發明說明 (12)

因為其突出的光學特性，根據本發明的聚合物特別適合用來製造光學物質，例如，鏡片，稜鏡，鏡子，顏色過濾器，且亦適合用作親筆簽名影像之介質(例如為了支票卡，信用卡，通行証，及為了立體親筆簽名影像)。該物質可被用作為透明介質，而於其上銘刻立體結構，例如，由焦點黏結輻射(LASER)之立體結構，且可特別用作為立體數據儲存介質或物體之立體影像。

該物質可正常的取代玻璃或與之合併，使用上限為140°C溫度。此等透明物質之外部用法包括例如，為雙稜線護板形成之其他應用包括覆蓋物，其亦為高透明度，以保護機械敏感性系統，例如，於光電球中，特別是太陽能電池或太陽能收集器。根據本發明之塑料可包覆以其他物質，特別是小粒子以便促進其刮痕阻力，且包覆以金屬或其他聚合物。

家庭使用實例包括表現出較小之水通透性的透明包裝物質，家用物品，例如，大杯子及容器，以及家庭用具之外殼及透明燈罩。

塑料可於建築及工程範圍內用作為抗溫之堅硬泡沫以絕緣(用於房屋絕緣及用具絕緣，例如，冰箱)，且可代替聚苯乙烯及聚胺基甲酸乙酯泡沫。其好處為持續使用時之高溫。

由於其低密度($d < 1$)及由其製造所減省的重量，該物質特別適合使用於汽車，航空及太空航行工業之儀器板，光源器系統之透明外罩，車輛之研光)及作為絕緣物

五、發明說明 (13)

質。

該物質對電流之絕緣體且因此適合用作為電容器（例如，電介體），電路及設備外殼。其他電子工業之應用特別是由於其高的光學透明度，對熱變形之高抗性，及低的吸水性以及來自適當光—放射源之光的組合。因此，該物質適合用於製造，例如，光-放射兩極真空管，雷射兩極真空管，有機，無機及聚合之電發光物質，光電信號記錄器，資料傳遞系統之玻璃纖維的置換（例如，聚合之光學導波器），電子播放媒介（螢幕，顯示器，投影器）在液晶基質上之透明物質。

該物質適用於應用在醫學技藝，例如，透明擠出或射出模製物品之無菌或非無菌分析皿，派曲培養皿（Petridishes），微過濾盤，置物架，撓性管，呼吸管，隱形眼鏡及醫藥品之浸漬溶液或溶液的容器，例如，擠出或射出之應用在與血液接觸之物品上，特別是用來製造注射器，套管，導管，短期及長期植入物（例如人工水晶體），血管，清洗血液之膜，透析儀，氧氣製造機，傷口之透明覆蓋物，血液容器及縫合物質。

根據本發明之嵌段共聚物特別適合用作為光學資料儲存介質之基質物質，例如，光碟，影碟，可重複寫入式光碟，及光磁碟。

光學數據儲存介質之實例包括：

- 光磁碟（MO 碟）
- 迷你光碟（MD）

五、發明說明 (15)

射出模製物之雙折射，其為一個最重要的光學特性，可藉光流變質常數(rheoptical constant)於分子程度上表示。該光流變質常數可為正數或負數。較高者為光流變質常數的絕對值，較高者為射出模製部份的雙折射。根據鏈結構及組成，根據本發明之物質所測得之光流變質常數範圍在 -0.3GPa^{-1} 及 0.3GPa^{-1} 間。其量較聚碳酸酯者(-5.4GPa^{-1})小 10 倍。測定光流變質常數之過程係敘明於 EP-A 0621 297 中。為此目的所必須之平行傳輸介面 150 至 $1000\mu\text{m}$ 樣本可藉著由一熔融物質製成或藉模製一膜而製成。與聚碳酸酯相比較，該物質可認為無雙折射。其具有對熱變形的高抗性，非常低的吸水性及良好的機械特性，且因此為非常高密度數據儲存介質（直徑 120 毫米之磁碟 > 100 億位元）之理想材料。

為了要改進材料及其加工特性，可將多種添加劑（例如，抗氧化劑，脫膜劑）或染劑與根據本發明之嵌段共聚物摻和。此等添加劑亦可用作為摻和物之共組份或作為摻和物系統中之相容性傳授劑，適當的摻和物共-組份之實例包括聚乙基-環己烷，以原冰片烯或四環十二碳烯為基質之聚環烯類，聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚酯類，聚丙烯酸酯，聚醋酸乙烯酯，聚乙烯，聚丙烯及各種彈料。

根據本發明之嵌段共聚物亦可與另一個用作為混合物。

五、發明說明 (¹⁶)

實例

實例 1

將 1040 克無水環己烷及 76.5 克無水苯乙烯，於除去空氣及水且在無水氮氣中時，置於一裝設有攪拌器及溫度感應器之控溫 2 升玻璃壓熱器中。然壓熱器之內容藉重覆壓入氮氣使之成惰性。加熱到 50°C 後，射入 0.9 毫升(1.44 毫莫耳)正丁基鋰(1.6M 溶液於己烷)。內部溫度上升至 70 °C 並將該批次再攪拌 1 小時。

將含 27 克無水異戊間二烯及 76.5 克無水苯乙烯之混合物加入，接著攪拌 3 小時。冷卻至室溫後，將黏稠溶液移到另一個已使用氮氣使之成為惰性之器皿中並藉加入一點點異丙醇而中止聚合作用。藉著測定固體含量而定量轉化反應。結構性資料列於表 1 中。

實例 2

過程如同實例 1 中者，除了相關之操作階段中係使用 81 克苯乙烯，18 克異戊間二烯及 81 克苯乙烯。藉著測定固體含量而定量轉化反應。結構性資料列於表 1 中。

實例 3

過程如同實例 1 中者，除了相關之操作階段中係使用 85.5 克苯乙烯，9 克異戊間二烯及 85.5 克苯乙烯。藉著測定固體含量而定量轉化反應。結構性資料列於表 1 中。

五、發明說明 (18)

入氮氣而使之成惰性。加熱到 50℃ 後，射入 0.9 毫升 (1.44 毫莫耳) 正丁基鋰 (1.6M 溶液於己烷)。內部溫度上升至 70℃ 並將該批次再攪拌 1 小時。

將含 9 克無水異戊間二烯及 54 克無水苯乙烯之混合物加入，接著攪拌 1 小時。

最後，再次加入含 9 克無水異戊間二烯及 54 克苯乙烯之混合物，並將該批次再攪拌 3 小時。冷卻至室溫後，將黏稠溶液移到另一個已使用氮氣使之成為惰性之器皿中並藉加入一點點異丙醇而中止聚合作用。藉著測定固體含量而定量轉化反應。結構性資料列於表 2 中。

實例 6

將 1040 克無水環己烷，9 克無水異戊間二烯及 76.5 克無水苯乙烯，於除去空氣及水且在無水氮氣中時，置於一裝設有攪拌器及溫度感應器之控溫 2 升玻璃壓熱器中。將壓熱器之內容藉重覆壓入氮氣而使之成惰性。加熱到 50℃ 後，射入 0.9 毫升 (1.44 毫莫耳) 正丁基鋰 (1.6M 溶液於己烷)。內部溫度上升至 70℃ 並將該批次再攪拌 1 小時。

然後，將含 9 克無水異戊間二烯及 76.5 克無水苯乙烯之混合物加入，接著攪拌 1 小時。

最後，再加入含 9 克無水異戊間二烯，並將該批次再攪拌 3 小時。冷卻至室溫後，將黏稠溶液移到另一個已使用氮氣使之成為惰性之器皿中並藉加入一點點異丙醇而中

(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)

過程如同實例 7 中者。於每一情形中使用實例 2 至實例 6 之聚合物溶液。藉 ^1H NMR 光譜並未檢測到芳族或烯屬碳—碳雙鍵。測試資料列於表 3 中。

比較實例 1

將 1040 克無水環己烷，45 克無水異戊間二烯及 135 克無水苯乙烯於除去空氣及水且在無水氮氣中時，置於一裝設有攪拌器及溫度感應器之控溫 2 升玻璃壓熱器中。將壓熱器之內容藉重覆壓入氮氣而使之成惰性。加熱到 50°C 後，射入 0.9 毫升 (1.44 毫莫耳) 正丁基鋰 (1.6M 溶液於己烷)。內部溫度上升至 70°C 並將該批次再攪拌 1 小時。冷卻至室溫後，將黏稠溶液移到另一個已使用氮氣使之成為惰性之器皿中，並藉加入一點點異丙醇而中止聚合作用。藉著測定固體含量而定量轉化反應。

依類似於實例 7 中所敘述之過程將產生的聚合物溶液完全氫化。將氫化的產物類似處理且予以射出模製而形成測試棒。測試資料列於表 4 中。

比較實例 2

過程如同比較實例 1 中者，除了相關之操作階段中係使用 27 克異戊間二烯及 153 克苯乙烯。測試資料列於表 4 中。

(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)

比較實例 3

將 1040 克無水環己烷，67.5 克無水苯乙烯於除去空氣及水且在無水氮氣中時，置於一裝設有攪拌器及溫度感應器之控溫 2 升玻璃壓熱器中。將壓熱器之內容藉重覆壓入氮氣而使之成惰性。加熱到 50℃ 後，射入 1.6 毫升 (2.56 毫莫耳) 正丁基鋰 (1.6M 溶液於己烷)。內部溫度上升至 70℃ 並將該批次再攪拌 1 小時。然後加入 45 克無水丁二烯，並將該批次再攪拌 1 小時。最後，加入 67.5 克無水苯乙烯，接著再攪拌 3 小時。冷卻至室溫後，將黏稠溶液移到另一個已使用氮氣使之成為惰性之器皿中，並藉加入一點點異丙醇而中止聚合作用。藉著測定固體含量而定量轉化反應。

依類似於實例 7 中所敘述之過程將產生的聚合物溶液完全氫化。將產物於丙酮中沈澱並於 120℃ 乾燥。藉 1HNMR 光譜並未檢測到芳族或烯屬碳—碳雙鍵。產物之物理特性列於表 4 中。

比較實例 4

抗張實驗之測試棒係於阿柏格射出模製機 (ARB.270-200-18 毫米) 中於 230℃ 熔融溫度及 40℃ 模製溫度製造。該產物之物理特性列於表 4 中。

表 3： 實例 7—12

五、發明說明 (24)

行抗張力測試，於室溫，根據 DIN 53 455 於 5 毫米／分
之主橫向速度)

4) 光流變質常數根據 EP-A 621 297 中之資訊測定)

5) 根據 ASTM D 1003 於 3 毫米具一肩部之棒上測定

6) 根據 DIN 53 455 於 5 毫米/分之主橫向速度測定

7) 聚苯乙烯：聚苯乙烯 158K，BASF AG，盧特威克斯哈
芬，德國

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

申請日期	88.11.26
案 號	88/20642
類 別	C08F8/04, 8/00

(以上各欄由本局填註)

專利申請案第 88120642 號
ROC Patent Appln. No. 88120642
中文說明書修正頁 - 附件三
Amended Pages of the Chinese Specification - Encl.III
(民國 90 年 11 月 15 日送呈)
(Submitted on November 15, 2001)

C4	修正
年 月 日	補充
88.11.15	

發明專利說明書 509701

一、發明 名稱	中 文	乙烯基環己烷為基質之嵌段共聚物及其製造方法
	英 文	Block copolymers based on vinylcyclohexane and their production
二、發明 人	姓 名	1. 陳耘 Yun Chen 2. 普費凱 Friedrich-Karl Bruder 3. 魏歐克 Volker Wege 4. 杜寇斯 Konstadinos Douzinas 5. 杜瑞夫 Ralf Dujardin
	國 籍	1. 中國籍 2.-3. 及 5. 皆德國籍 4. 希臘籍
	住、居所	1. 德國科瑞得城伯迪街 12 號 Bodelschwinghstr. 12, 47800 Krefeld, Germany 2. 德國科瑞得城伯迪街 20 號 Bodelschwinghstr. 20, 47800 Krefeld, Germany 3. 德國科瑞得城畢曼街 45 號 Bismarckplatz 45, 47799 Krefeld, Germany 4. 德國科林城安德路 1 號 An der Ruthen 1, 51061 Koln, Germany 5. 美國密蘇里州諾維市哈頓街 45423 號 45423 Halston Court, Novi, MI 48374, USA
	姓 名 (名稱)	1. 德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft 2. 日商天競有限公司 Teijin Ltd.
三、申請人	國 籍	1. 德國 2. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany 2. 日本大阪府大阪市中央區南本町 1-6-7 6-7, Minamihommachi, 1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, OSAKA 541-0054, Japan
	代 表 人 姓 名	1. 白羅夫 (Dr. Rolf Braun) 羅勞斯 (Dr. Klaus Reuter) 2. 松崎政男 (Masao Matsuzaki)

裝

訂

線



五、發明說明(2)

的延伸性)，但另一方面言具有較低的透明度及較低的熱成型穩定度。

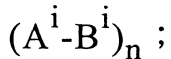
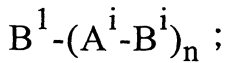
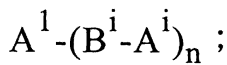
部份或完全氫化之二嵌段及三嵌段共聚物已被說明，其係以苯乙烯及共軛二烯之單體（以符號SB,SI,SBS或SIS代表，其中，S,B及I分別代表苯乙烯，丁二烯及異戊間二烯）為基質且其包含一均勻的嵌段成份（一“純嵌段”），且混合的二嵌段共聚物已被說明（以符號SB^M及SI^M代表），其包含一含有二烯及苯乙烯之軟質嵌段(JP 10 116 442-A, GB1 156 932, Polymer Preprints (1972), 13(1), 427-432; Advan. Chem. Ser. (1973) No.129, 27-38)。

與聚乙烯基環己烷相比較，所說明且含有至少70%乙烯基環己烷含量的嵌段共聚物其有於破裂時增強的延伸性，且被描述為剛性及透明。然而，所引述之光透射數據(75-82%)顯示出相當高的混濁程度。

EP-A 505 110 中係敘述含有苯乙烯，共軛二烯及氫化聚苯乙烯之氫化嵌段共聚物的摻合系，其中烯屬的雙鍵完全被氫化且芳族雙鍵60-80%被氫化，且說明了其作為光碟之基底物質的用途。

本發明係關於一嵌段共聚物，其包含至少三種嵌段，且其含有至少一種硬質嵌段及至少一種軟質嵌段，其中該硬質嵌段含有至少65，宜為70，特別是75，最好是80，更特別是84重量%之下式(I)的循環單位。

五、發明說明⁽⁵⁾)



其中

A 代表一硬質嵌段，B 代表一軟質嵌段；

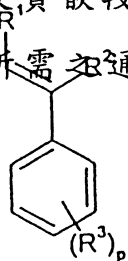
$n \geq 1$ ，且宜代表 1,2,3 或 4,且

i 代表 1 及 n 間之整數($1 \leq i \leq n$)。

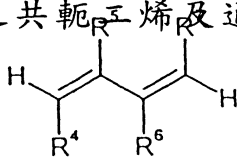
根據本發明之嵌段共聚物中之硬質及軟質嵌段通常彼此不能和諧共存。此等不能和諧共存造成在微小尺度之相分離。

於計算微相分離現象時，根據本發明之嵌段共聚物具有多於一個的玻璃轉變。主要含有硬質嵌段之硬相的玻璃轉變溫度至少為 100°C，宜至少為 120°C，最宜至少為 140°C，如不同的熱分析所測定。主要含有軟質嵌段之軟相的玻璃轉變溫度範圍為由 -120°C 至 60°C，宜為 -100°C 至 20°C，最好為 -80°C 至 20°C，如動力機械分析(DMA)所測定。

本發明又關於製備根據本發明之嵌段共聚物的方法，其特點在於將硬質嵌段所需之通式(II)芳族乙烯基單體，以及軟質嵌段所需之通式(III)之共軛三烯及通式(II)之芳族乙烯基單體。



(II)



(III)

五、發明說明⁽⁸⁾)

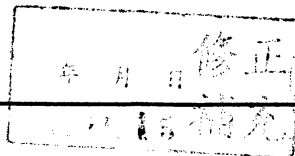
混合物而製備。例如，苯乙烯—異戊間二烯或苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物可藉著在二烯之聚合作用完成後添加苯乙烯單體而製得。於本發明中，鏈結構係用符號 $(I)m-(S)n$ 或 $(B)m-(S)n$ ，或以 IS 或 BS 簡化型式代表，其中， m 及 n 為各別嵌段之聚合程度。

亦已知包含一混合嵌段（錐形嵌段界面）之嵌段共聚物可藉著使用有利的橫跨一聚合作用參數及藉著在一單體之混合物中啟動聚合作用而製造。

因此，例如，一種包含一富含二烯之混合嵌段作為軟質嵌之苯乙烯／丁二烯二嵌段共聚物可藉著在苯乙烯及丁二烯之混合物於一烴類介質中啟動聚合作用而製造。該聚合物鏈中含有富含二烯之軟質嵌段，一含苯乙烯合併程度提高之轉變相，及終止鏈之苯乙烯嵌段。鏈結構係用符號 $(I^{IS})m-(S)n$ 或 $(B^{BS})m-(S)n$ ，或以 I^{IS} 或 B^{BS} 簡化型式代表，其中 I^{IS} 及 B^{BS} 分別代表富含異戊間二烯及富含丁二烯之軟質嵌段。相關之氫化產物係以 $H-I^{IS}$ 或 $H-B^{BS}$ 代表。

藉由前述兩個過程之結合，可製得複數嵌段共聚物，其包括混合嵌段及界定之軟質嵌段。實例包括三嵌段 SI^{IS} ， $I^{IS}SI$ ，及五嵌段 $S(I^{IS})_2$ 及 $(I^{IS})_2I$ 。該符號不解自明。相關之氫化產物係分別以 $H-SI^{IS}$ 或 $H-I^{IS}SI$ ，或 $H-S(I^{IS})_2$ 及 $H-(I^{IS})_2I$ 表示。

於陰離子性聚合作用期間可能藉改變單體／引發劑之比例而控制分子量。理論分子量可由下列方程式計算：



五、發明說明 (14)

- ASMO(MO-7)(“先進光磁貯存”)
- DVR(120 億位光碟)
- MAMMOS(“磁性放大光磁系統”)
- SIL 及 MSR(“固態浸漬鏡片”及“磁性超解析度”)
- CD-ROM(唯讀記憶體)
- CD, CD-R (可錄式), CD-RW (可重複寫入式),
CD-I(交互式), 圖型—CD
- 聲頻 CD
- DVD,DVD-R(可錄式), DVD-RAM(隨機存取記憶體);
- DVD 數位多功能光碟
- DVD-RW (可重複寫入式)
- PC+RW (相位變化及可重複寫入式)
- MMVF(多媒體視訊檔案系統)

透明塑料，例如芳族聚碳酸酯類，聚甲基甲基丙烯酸酯或聚苯乙烯可用作為光學數據儲存介質之基質。然而，此等常用的基質中沒有一個可不受限制的用於非常高密度之數據儲存介質（每 120 毫米直徑坑層 > 100 億位元）。非常低的雙折射及吸水性，對熱變形之高抗性及流動性和滿意的機械性質是為此目的所同時需要的。事實上芳族聚碳酸酯確實表現出非常好的機械性質及熱變形的抗性，但具有太高的雙折射及吸水性。聚苯乙烯具有太高的雙折射及太低的對熱變形之抗性。聚甲基甲基丙烯酸酯具太高的吸水性及太低的對熱變形之抗性。

五、發明說明(17)

表 1：含有硬終端基之三嵌段預聚合物

實例	結構性敘述	苯乙烯含量	異戊間二烯含量	轉化反應
1	SI ^{ISS}	85 重量%	15 重量%	>98%
2	SI ^{ISS}	90 重量%	10 重量%	>98%
3	SI ^{ISS}	95 重量%	5 重量%	>98%

實例 4

將 1040 克無水環己烷，9 克無水異戊間二烯及 162 克無水苯乙烯於除去空氣及水且在無水氮氣中時，置於一裝設有攪拌器及溫度感應器之控溫 2 升玻璃壓熱器中。將壓熱器之內容藉重覆壓入氮氣而使之成惰性。加熱到 50℃ 後，射入 0.9 毫升（1.44 毫莫耳）正丁基鋰（1.6M 溶液於己烷）。內部溫度上升至 70℃ 並將該批次再攪拌 1 小時。

將含 9 克無水異戊間二烯之混合物加入，接著攪拌 3 小時。冷卻至室溫後，將黏稠溶液移到另一個已使用氮氣使之成為惰性之器皿中並藉加入一點點異丙醇而中止聚合作用。藉著測定固體含量而定量轉化反應。結構性資料列於表 2 中。

實例 5

將 1040 克無水環己烷，及 54 克無水苯乙烯於除去空氣及水且在無水氮氣中時，置於一裝設有攪拌器及溫度感應器之控溫 2 升玻璃壓熱器中。將壓熱器之內容藉重覆壓

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

90. 11. 15

五、發明說明(19)

止聚合作用。藉著測定固體含量而定量轉化反應。結構性資料列於表 2 中。

表 2：包含硬或軟終端基之五嵌段預聚合物

實例	結構性敘述	苯乙烯含量	異戊間二烯含量	轉化反應
4	$I^S SI$	90 重量%	10 重量%	>98%
5	$S(I^S S)_2$	90 重量%	10 重量%	>98%
6	$(I^S S)_2 I$	85 重量%	15 重量%	>98%

實例 7

將一個 5 升的不銹鋼壓熱器用氮氣吹洗。將實例 1 之聚合物溶液及於矽膠／氧化鋁上之 22.5 克鎳 ($Ni/Al_2O_3 \cdot SiO_2$, Ni64-67%, 還原) 加入。於壓熱器關閉後，藉氮氣重覆加壓，且然後藉氮氣加壓。於減壓後，將氮氣壓力調整到 140 巴並將該批次於 175°C 攪拌加熱 6 小時。

於反應完全後，過濾出聚合物溶液。將產物於丙酮中沈澱並於 120°C 乾燥。產率為 94%。藉 1HNMR 光譜並未檢測到芳族或烯屬碳—碳雙鍵。

抗張實驗之測試棒係於阿柏格 (Arburg) 射出模製機 (ARB.270-200-18 毫米) 中於 230°C 熔融溫度及 40°C 模製溫度製造。該產物之物理特性列於表 3 中。

實例 8—實例 12

A7
B7

五、發明說明 (22)

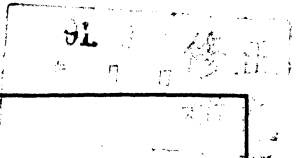
實例	結構符號	產率	T _g (DSC, °C)	T _g (DMA, °C) ¹⁾	G ¹ (GPa) ²⁾
7	H-SI ^{IS} S(85%S)	94%	143.4	-36/132	0.78
8	H-SI ^{IS} S(90%S)	97%	141.0	-7/124	1.005
9	H-SI ^{IS} S(95%S)	>98%	131.6	-/125	1.225
10	H-I ^{IS} S(90%S)	>98%	146.4	23/132	1.025
11	H-S(I ^{IS} S) ₂ (90%S)	87%	124.0	-/105	0.995
12	H-S(I ^{IS} S) ₂ (85%S)	>98%	129.9	-/105	0.93

實例	抗張強度 (MPa) ⁶⁾	ε _b (RT) ³⁾	C _R (GPa ⁻¹) ⁴⁾	Haze ⁵⁾
7	42.3	6.7%	<0.05	4.9%
8	49.5	4.4%	<0.05	3.9%
9	45.4	3.23%	-0.13	8.3%
10	50.3	4.1%	<0.05	8.6%
11	46.5	3.5%	-0.18	3.8%
12	47.0	5.0%	0.12	1.6-3.2%

- 1) 該二個 T_g 值 (DMA) 係相對於分散之軟相及連續之硬相的玻璃態轉變。
- 2) 於室溫之彈性模數 (DMA)
- 3) 於室溫時破裂時的延展性 (於 3 毫米具肩部之棒子上進行抗張力測試，於室溫，根據 DIN 53 455 於 5 毫米／分之主橫向速度)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線



五、發明說明 (23)

- 4)光流變質常數根據 EP-A 621 297 中之資訊測定)
- 5)根據 ASTMD 1003 於 3 毫米具一肩部之棒上測定
- 6)根據 DIN 53 455 於 5 毫米/分之主橫向速度測定

表 4： 比較實例 1—4

實例	結構符號	產率	T _g (DSC,°C)	T _g (DMA,°C) ¹⁾	G(GPa) ²⁾
1	H-SI ^{IS} S(75%S)	>94%	137.6	-22/135	0.33
2	H-SI ^{IS} S(85%S)	96%	138.9	-10/135	0.71
3	H-SBS(75%S)	80%	-	-	-
4	聚苯乙烯	-	106	106	1.425

實例	抗張強度 (MPa) ⁶⁾	ε _b (RT) ³⁾	C _R (GPa ⁻¹) ⁴⁾	Haze ⁵⁾
1	31	137%	-0.08	29%
2	36	3%	-0.05~0.05	11%
3	-	-	-	(hazy)
4	52.5	2.1%	-4.5	4%

- 1)該二個 T_g 值 (DMA) 係相對於分散之軟相及連續之硬相的璃態轉變。
- 2)於室溫之彈性模數 (DMA)
- 3)於室溫時破裂時的延展性 (於 3 毫米具肩部之棒子上進

(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：乙烯基環己烷為基質之嵌段共聚物及其製造方法)

本發明係關於主要以乙烯基環己烷為基質之嵌段共聚物及關於其製造方法。該嵌段共聚物可藉壓出或射出模製法而加工形成模製物。由此形成之模製物因其高的熱成型穩定性，良好的力學特性，高的目視透明度及近 UV 範圍，及因其特別低的雙折射及吸水性而特出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Block copolymers based on vinylcyclohexane and their production

Abstract

The present invention relates to block copolymers which are predominantly based on vinylcyclohexane and to a process for producing them. The block copolymers can be processed to form mouldings by extrusion or injection moulding. The mouldings which result therefrom are distinguished by their high thermal form stability, good mechanical properties, high transparency in the visible and near UV range, and by their particularly low birefringence and water absorption.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

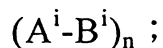
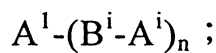
公告本

第	次	修
年	月	日
補		

六、申請專利範圍

專利申請案第 88120642 號
 ROC Patent Appln. No.88120642
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl. I
 (民國 91 年 9 月 9 日送呈)
 (Submitted on September 9, 2002)

1. 一種嵌段共聚物，其包含至少三種嵌段且其含有至少一種硬質嵌段及至少一種軟質嵌段，其具有下列嵌段結構

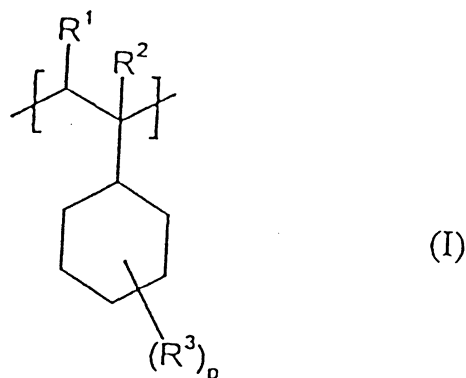


其中

A 代表一硬質嵌段，B 代表一軟質嵌段；

$n \geq 1$ ，且宜代表 1, 2, 3 或 4，且

i 代表 1 及 n 間之整數 ($1 \leq i \leq n$)，以總聚合物計，硬質嵌段之比例為 65 至 97 重量%且軟質嵌段之比例為 3 至 35 重量%，其中硬質嵌段含有至少 65 重量%之式(I)循環單位



六、申請專利範圍

其中

R^1 及 R^2 各自獨立為氫或 C_1-C_6 烷基，

R^3 代表氫或 C_1-C_6 烷基或包含一種含環之伸烷基，

p 代表 0 或 1 到 5 之整數，

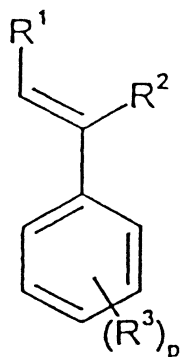
且該軟質嵌段包含

99-50 重量%以直鏈或分支 C_2-C_{10} 伸烷基為基質之循環單位，及

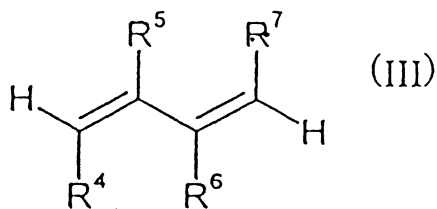
1-50 重量%式(I)循環單位。

2. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該硬質嵌段含有至少 70 重量%之式(I)循環單位。
3. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該硬質嵌段含有至少 75 重量%之式(I)循環單位。
4. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該硬質嵌段含有至少 80 重量%之式(I)循環單位。
5. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該硬質嵌段含有至少 84 重量%之式(I)循環單位。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之嵌段共聚物，其中該軟質嵌段含有 95 至 70 重量%以直鏈或分支 C_2-C_{10} 伸烷基為基質之循環單位，及 5 至 30 重量%之式(I)循環單位。
7. 一種製備申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之嵌段共聚物的方法，其中硬質嵌段所需之式(II)芳族乙烯基單體，軟質嵌段所需之式(III)共軛二烯類及式(II)芳族乙烯基單體

六、申請專利範圍



(II)



(III)

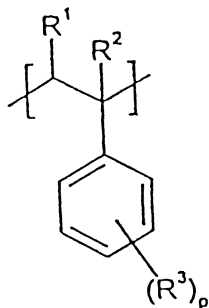
其中

 R^1 , R^2 , R^3 及 p 具前述定義，且 R^4 至 R^7 ，各自獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基，

在一續存的聚合反應中進行作用而形成一預聚合物且該預聚合物之碳-碳雙鍵隨即在勻催化劑或不勻催化劑存在之下氫化。

8. 一種預聚合物，其包含至少三種嵌段且其含有至少一種硬質嵌段及至少一種軟質嵌段，

其中，該硬質嵌段含有至少 65 重量%之式(IV)循環單位，



(IV)

其中

六、申請專利範圍

R^1 , R^2 , R^3 及 p 具前述定義，

且該軟質嵌段含有

99-50 重量%以直鏈或分支含有 2 至 10 個碳原子之脂族烴鏈為基質之循環單位，及

1-50 重量%之式(IV)循環單位。

9. 如申請專利範圍第 8 項之預聚合物，係用於製備如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物。
10. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，係用於製造模製物。
11. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，係用於光學數據儲存介質之製造。
12. 如申請專利範圍第 8 項之預聚合物，其中烴鏈為烯屬。
13. 如申請專利範圍第 8 項之預聚合物，其中烴鏈為未取代的或經 C_1 - C_4 烯基取代。