

申請日期	90 年 10 月 25 日
案 號	90126426
類 別	C08F 2/38 (2006.01) C08F 2/12 (2006.01)

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 新型名稱	中 文	於鏈轉移劑存在下產製共聚物的方法
	英 文	A method for producing copolymers in the presence of a chain transfer agent
二、發明 創作人	姓 名	(1) 約瑟·米·索莎 Sosa, Jose M.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所	(1) 美國德州鹿園金斯頓廣場六一〇號 610 Kingston Court, Deer Park, TX 77536, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 芬娜工業技術股份有限公司 Fina Technology, Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州休士頓第六七四四一二號郵政信箱 P.O. Box 674412, Houston, TX 77267-4412, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 大衛·亞歷山卓 Alexander, David J.

(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： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2001 年 2 月 9 日 09/780,186 ☒有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術範疇

一般而言，本發明係關於產製共聚物的方法，並且更特定言之，係關於在交聯劑及鏈轉移劑的存在下產製聚乙烯苯的方法。

發明背景

苯乙烯的聚合作用是極重要的工業製程，其提供的材料可用以製造極多樣化的含有聚苯乙烯的物件。聚苯乙烯的此種廣泛的用途係來自其對聚合製程的控制能力。因此，聚合製程條件的變異是最為重要的因素因為其會影響生成之聚合物的物理性質。生成的物理性質決定聚苯乙烯是否適合特定的用途。對某一產品而言，多種物理特性必須取得平衡以得到適宜的聚苯乙烯材料。必須施以控制及平衡的性質有聚合物的重量平均分子量(M_w)，分子量分佈(MWD)，熔漿流動指數(MFI)及儲存模數(G')。

Sosa 等人的 U.S. Patent 5,540,813(Sosa '813)，其併於本文中以為參考，提出一種製備單乙烯基芳族聚合物（例如聚苯乙烯）的方法，其使用一組依序排列的多重反應器、熱交換器及脫揮發份器以嚴格控制聚合物的性質，例如分子量分佈及熔漿流動指數。

雖然 Sosa '813專利案揭示用以控制分子量分佈及熔漿流動指數的方法，但是其並未對分子量和儲存模數間的關係著墨。在聚合物發泡應用中，此關係極為重要。該等發泡應用需要高儲存模數的高分子量聚合物。咸信儲存模數

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

和聚合鏈的支化度有關。當支化度增加時，連接兩個不同聚合鏈的分支可能會增加。此鏈間的交互作用習稱為交聯。具有較高支化度或交聯度的聚合產物易具有較高的儲存模數及較佳的發泡安定性之特性。

製備支化聚合物的方法在本技藝中為人熟知。例如，Tinetti 等人的 U.S. patent 5,473,031 及 Pike 等人的 U.S. patent 5,663,253 曾揭示藉自由基聚合作用製備支化聚苯乙烯的方法。兩種方法均增加脫揮發份步驟中的支化程度並製得具有不欲的低分子量的聚合物。

Idemitsu 的 U.S. patent 4,918,159 揭示以多官能硫醇生成支化聚合物的方法，其不使用自由基聚合作用。雖然，具有可接受之分子量的材料可以利用此方法製得，但是，該等產品因為具有不利的流動性質，所以無法用於發泡應用。

在二乙烯苯之存在下製得的無規支化聚苯乙烯的性質已為 Rubens (L.C. Rubens, J. of Cellular Physics, pp 311-320, 1965) 所揭示。但是，具有分子量及交聯之有用組合的聚合物尚無法製得。在低濃度的二乙烯苯的存在下會生成支化度小的低分子量聚合物。但是，當交聯劑的濃度較高時又會發生過度交聯及凝膠生成的現象。雖然交聯的增加通常和聚合物的儲存模數相關聯，但是在工業聚苯乙烯法中極不欲有凝膠的生成。Ferri 及 Lomellini (J. Rheol. 43(6), 1999) 亦提出類似的結果及問題。

因此本技藝中所需者係產製具有以下性質之單乙烯基

五、發明說明(3)

芳族聚合物的方法，即，製得在發泡條件下具有高分子量及高儲存模數且適合發泡應用的支化或極輕度交聯之產物的彼單乙烯基芳族聚合物。

發明概述

爲了說明先前技藝的不足，本發明提供產製共聚物的方法。在一個具優勢的實施例中，此方法包含將乙烯苯（例如苯乙烯）置於反應器中，將交聯劑（例如二乙烯苯）置於反應器中，將鏈轉移劑（例如硫醇）置於反應器中並在交聯劑及鏈轉移劑的存在下生成聚乙烯苯。在此實施例中，交聯劑的濃度爲約150 ppm至約400 ppm且鏈轉移劑的濃度爲約100 ppm至約400 ppm。

前文已對本發明之較佳及選擇的特性做過相當廣泛的概述，所以嫻於本技藝之人士對以下所示的本發明之詳述可以更爲瞭解。本發明的附加特性將在下文中做說明，其構成本發明之申請專利範圍之標的。嫻於本技藝之人士應該瞭解爲了達到與本發明相同之目的，其可以利用經過揭示的概念及特定的實施例做爲設計或修飾其他結構的基礎。嫻於本技藝之人士亦應該瞭解這些對等的建構並不背離本發明的精神與範疇（就其最廣泛的形式而言）。

附圖概述

爲了對本發明有更爲完整的瞭解，請參考與附圖關聯的以下說明，其中：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (4)

圖 1 例舉以與本發明關聯之方式使用的聚合系統之示意圖；

圖 2 例舉儲存模數為對照組聚合產物及試驗組聚合產物之溫度函數的圖表數據；且

圖 3 例舉儲存模數為多種聚合產物之溫度函數的圖表數據。

主要元件對照

100	聚合系統
110	攪拌槽反應器
120	流管
121	流管
122	流管
123	流管
124	流管
125	流管
126	流管
140	反應物儲存容器
150	反應物儲存容器
160	反應物儲存容器
170	熱交換器
180	下流式熱交換器
181	快速脫揮發份桶槽
182	蒸汽移除管線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

- 190 第二個脫揮發份桶槽
- 195 蒸汽管線
- 200 製粒機

詳細說明

本發明揭示供製備共聚物(例如聚乙烯苯共聚物)用的聚合法。本發明對諸如揭示於前述之 Sosa '813專利案中的聚合系統特別適用。

首先提及圖1,此處例舉具有攪拌槽反應器110之本發明之聚合系統100的示意圖。反應器110可以包含一系列供製造聚苯乙烯用的反應器。流管120、121及122連接反應器110及反應物儲存容器140、150及160。

在本發明之實施例中,流管120將乙烯苯自儲存容器140運送至反應器110。同樣的,在此實施例中,流管121及122分別將交聯劑及鏈轉移劑自儲存容器150及160運送至反應器110,乙烯苯、交聯劑及鏈轉移劑即在此處合併。

在一個實施例中,乙烯苯可以是苯乙烯且較佳的交聯劑可以是二乙烯苯。嫻於本技藝之人士知道經過取代的乙烯苯及經過取代的二乙烯苯分子或者其他的三或四官能的單體亦可以使用。混合物中的交聯劑濃度可以改變。但是,在較佳的實施例中,交聯劑的濃度可以在約200 ppm至約400 ppm的範圍內。如果交聯劑的濃度太低,則生成之聚合物的分子量(M_w)可能會太低,如果交聯劑的濃度太高,則可能會生成不欲的凝膠。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

鏈轉移劑最好是硫醇族的一員。特別適用的硫醇包括正辛基硫醇、第三辛基硫醇、正十二烷基硫醇、第三-十二烷基硫醇、十三烷基硫醇、十四烷基硫醇及十六烷基硫醇。在具優勢的實施例中，硫醇的濃度可以在約100 ppm至約400 ppm的範圍內。如果鏈轉移劑的濃度太低，則儲存模數(G')不會得到改善。但是當濃度太高時，生成之聚合物的分子量 M_w 會太低而無法用於製造某些產品。

在作為範例的實施例中，含有乙烯苯、交聯劑及鏈轉移劑的反應器110被充分地加熱以引發聚合反應。聚合作用亦可以利用化學方式起始。在任一種情況中，反應器110亦可以包括稀釋劑。特定的稀釋劑之一係乙苯。關於本技藝之人士熟知該等加工參數及起始劑。但是，在特定的實施例中，反應器110可以加熱到約100°C至約180°C的溫度並且加熱時間可以為約4小時至約6小時。加熱過程的特定條件可由反應器110中轉化百分比的監控加以決定。關於本技藝之人士知道轉化百分比表示製得之聚合產物的量。在較佳的實施例中，反應器110中的轉化百分比約為70%。生成的聚合混合物自反應器110經流管123進入熱交換器170。熱交換器170最好是上流式熱交換器並且可以在足以誘發聚合作用的溫度（約160EC）下操作。然後，聚合物自熱交換器170經流管124流至下流式熱交換器180。下流式熱交換器180可以維持在約245EC的溫度下並且可以位於具有蒸汽移除管線182的快速脫揮發份桶槽181中且可以維持在約20托耳至約200托耳的壓力下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

在脫揮發份桶槽181中被至少部分脫揮發份之後，聚合混合物經流管125流至第二個脫揮發份桶槽190，其具有環帶下降絞線構形(hoop falling strand configuration)並且係在約低於1托耳至約20托耳的壓力下操作。揮發性組份經蒸汽管線195移除。然後，流管126將聚合混合物自脫揮發份桶槽190運至加工操作，例如製粒機200。例舉於圖1中之反應器系統的更多操作細節可以參見 Sosa '813。

實例

表 I 例舉的特定實例係來自使用本發明之方法的試驗工廠作業。例如，對照試驗係於聚合作用期間無交聯劑且無鏈轉移劑的存在下實施。脫揮發份作用之後，產物聚苯乙烯的重量平均分子量為388,000且145EC下的儲存模數 G' 為79,000 Pa。

交聯劑對此方法之聚合產物產生之效應的調查示於試驗1中。在此實例中，苯乙烯係於濃度為200 ppm之二乙烯苯的存在下聚合並且混合物中無鏈轉移劑的存在。重量平均分子量增加至660,000。但是，145EC下的儲存模數降至70,000 Pa。

威信聚合作用中存在的鏈轉移劑將影響交聯劑的量並因此降低生成之聚合物的儲存模數。當苯乙烯係於250 ppm之二乙烯苯及200 ppm之正-十二烷基硫醇的存在下聚合時，重量平均分子量會維持在652,000的高值且145EC下的儲存模數會出乎意外地增加至85,000 Pa。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

爲了使聚合產物的分子量及儲存模數得以最適化，試驗3、4及5使用多種其他的條件。苯乙烯係於250 ppm之二乙烯苯及400 ppm之正-十二烷基硫醇的存在下聚合，此時重量平均分子量降低至587,000。在該等條件下，145EC下的儲存模數略微降低至78,000 Pa。當二乙烯苯及正-十二烷基硫醇的濃度分別改變至350 ppm及200 ppm時，製得的聚苯乙烯之重量平均分子量爲735,000且145EC下的儲存模數爲75,000 Pa。當二乙烯苯及正-十二烷基硫醇的濃度分別爲350 ppm及400 ppm時，製得的聚苯乙烯之重量平均分子量爲733,000且145EC下的儲存模數爲80,500 Pa。試驗6及7探討較高濃度下的鏈轉移劑所產生的效應。在該等條件下，聚合物的分子量及儲存模數均下降。

較高濃度下的鏈轉移劑所產生的效應亦經過探討。如表I所示，當正-十二烷基硫醇的濃度爲500 ppm時，其會使得聚合產物具有無法接受的低分子量及儲存模數。

表 I

	對照組	1	2	3	4	5	6	7
二 乙 烯 苯 (ppm)	0	200	250	250	350	350	150	0
正 - 十 二 烷 基 硫 醇 (ppm)	0	0	200	400	200	400	500	500
M _w (以千爲單位)	388	660	652	587	735	733	324	249
145EC 下的 G'(KPa)	79.0	70.0	85.0	78.0	75.0	80.5	50	48

五、發明說明(9)

圖2及3顯示以表I所示者製得的多個聚合產物之儲存模數，其為溫度的函數。因此，如表I與圖2及3所示，為了達到所欲的聚合物性質，多個參數可加以改變。某些性質，例如分子量或儲存模數，可以針對特定用途藉交聯劑或者鏈轉移劑或兩者的調整加以最適化。在此方法中，交聯劑及鏈轉移劑的存在可使分子量增加至所欲的水準且無凝膠生成的問題並且可以出乎預期的方式維持或增加儲存模數。

雖然本發明已做過詳細的說明，嫻於本技藝之人士應該瞭解在不背離本發明之精神與範疇（以其最廣泛的形式）的前提下，其可以在本文中做多種變化、替代及改變。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

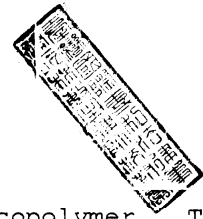
四、中文發明摘要(發明之名稱：

於鏈轉移劑存在下產製共聚物的方法

本發明提供產製共聚物的方法。此方法包含將乙烯苯，例如苯乙烯，置於反應器中，將交聯劑，例如二乙烯苯，置於反應器中，將鏈轉移劑，例如硫醇，置於反應器中並在交聯劑及鏈轉移劑的存在下生成聚乙烯苯。在此實施例中，交聯劑的濃度為約150 ppm至約400 ppm且鏈轉移劑的濃度為約100 ppm至約400 ppm。

英文發明摘要(發明之名稱：

**A METHOD FOR PRODUCING COPOLYMERS
IN THE PRESENCE OF A CHAIN TRANSFER AGENT**



The present invention provides a method of producing a copolymer. The method comprises placing a vinylbenzene, such as styrene, in a reactor, placing a cross-linking agent, such as divinylbenzene in the reactor, placing a chain transfer agent, such as mercaptan, in the reactor and forming a poly vinylbenzene in the presence of the cross-linking agent and the chain transfer agent. In this embodiment, the concentration of the cross-linking agent ranges from about 150 ppm to about 400 ppm and a concentration of the chain transfer agent ranges from about 100 to about 400 ppm.

圖 1

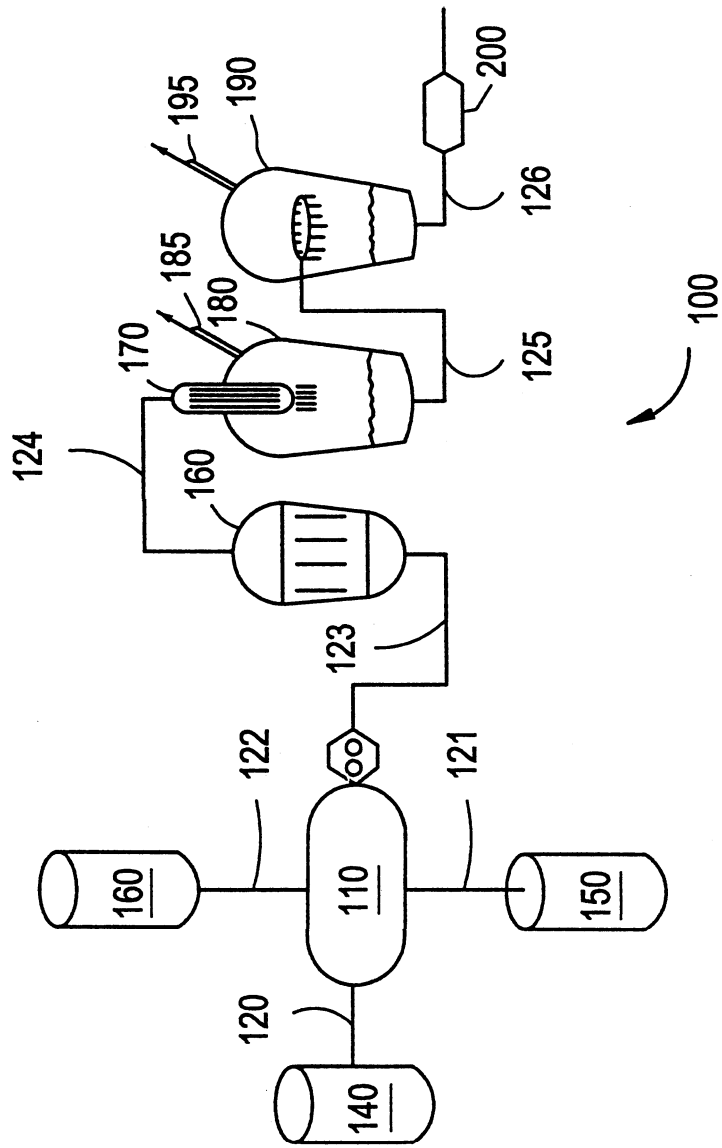


圖 2

熔漿溫度掃描

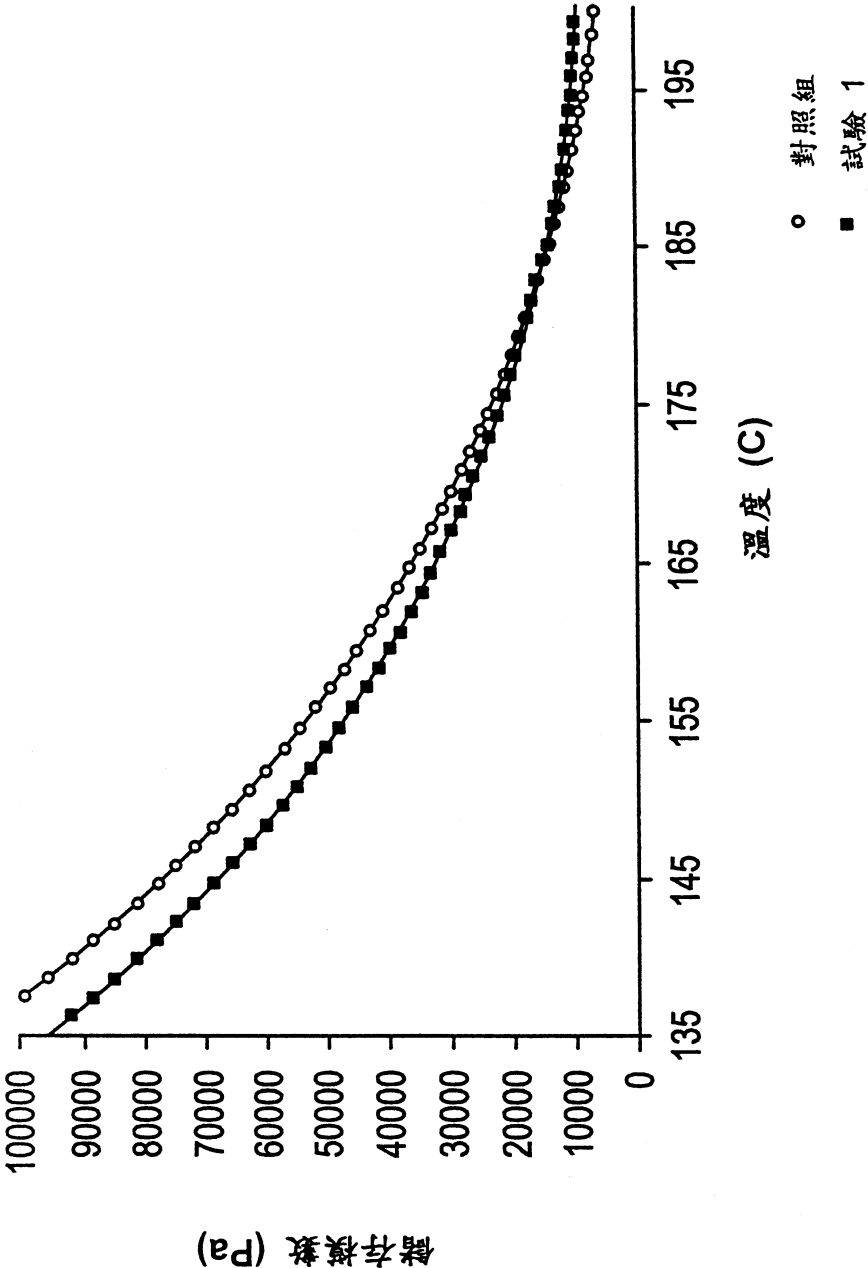
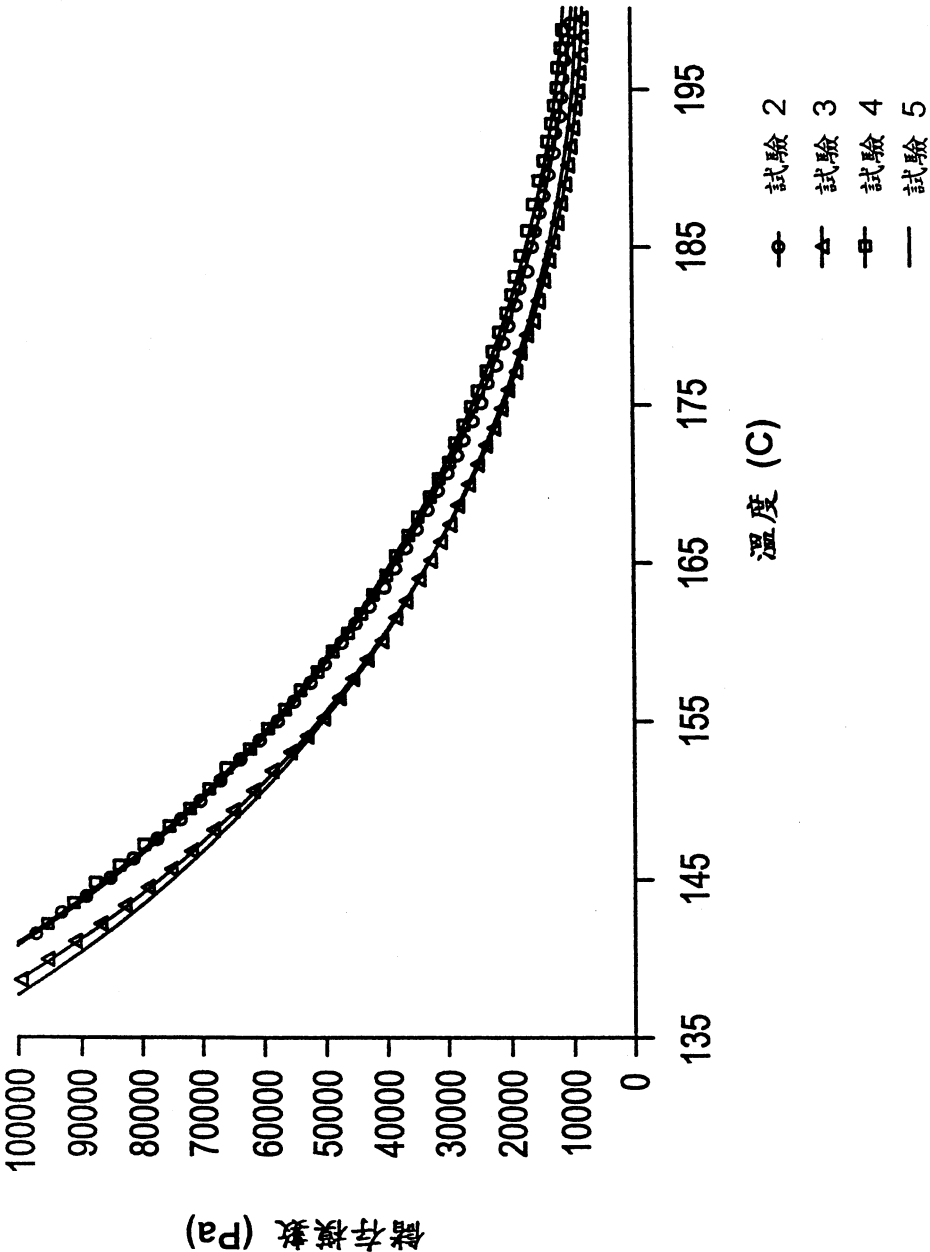


圖 3

熔漿溫度掃描



六、申請專利範圍

附件_{3a}

第 90126426 號專利申請案

中文申請專利範圍 無劃線替換本

民國 92 年 9 月 4 日修正

1. 一種產製共聚物的方法，其特徵為該方法包含：

將乙烯苯置於反應器中；

將交聯劑置於反應器中；

將鏈轉移劑置於反應器中；並且

在交聯劑及鏈轉移劑的存在下生成聚乙烯苯，其中交聯劑的濃度為約 150 ppm 至約 400 ppm 且鏈轉移劑的濃度為約 100 ppm 至約 400 ppm，且

其中所生成的聚乙烯苯具有至少 70,000Pa 的儲存模數及至少 500,000 的重量平均分子量。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，乙烯苯的置入包括反應器中置入苯乙烯。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，交聯劑的置入包括反應器中置入二乙烯苯。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，鏈轉移劑的置入包括反應器中置入硫醇。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，硫醇係正-十二烷基硫醇。

6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，硫醇係正-辛基硫醇、第三辛基硫醇、第三-十二烷基硫醇、十三烷基硫醇、十四烷基硫醇及十六烷基硫醇。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，交聯劑的濃度

(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

為約 250 ppm 且鏈轉移劑的濃度為約 200 ppm。

8.如申請專利範圍第1項之方法，其中，交聯劑的濃度為約 250 ppm 且鏈轉移劑的濃度為約 400 ppm。

9.如申請專利範圍第1項之方法，其中，交聯劑的濃度為約 350 ppm 且鏈轉移劑的濃度為約 200 ppm。

10.如申請專利範圍第1項之方法，其中，交聯劑的濃度為約 350 ppm 且鏈轉移劑的濃度為約 400 ppm。

11.如申請專利範圍第1項之方法，其中，聚乙烯苯的生成包括儲存模數為約 70,000 Pa 至約 85,000 Pa 之聚乙烯苯的生成。

12.如申請專利範圍第11項之方法，其中，聚乙烯苯的生成包括重量平均分子量為 500,000 至約 750,000 之聚乙烯苯的生成。

13.如申請專利範圍第1項之方法，其中，聚乙烯苯的生成包括重量平均分子量為 500,000 至約 750,000 之聚乙烯苯的生成。

14.一種產製聚苯乙烯的方法，其特徵為該方法包含：

將乙烯苯置於反應器中；

將二乙烯苯置於反應器中；

將正-十二烷基硫醇置於反應器中；並且

在二乙烯苯及正-十二烷基硫醇的存在下生成經過交聯的聚苯乙烯，其中二乙烯苯的濃度為約 150 ppm 至約 400 ppm 且正-十二烷基硫醇的濃度為約 100 ppm 至約 400 ppm，
且

(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

其中所生成的經過交聯的聚苯乙烯具有至少70,000Pa的儲存模數及至少500,000的重量平均分子量。

15.如申請專利範圍第14項之方法，其中，二乙烯苯的濃度為約250 ppm且正-十二烷基硫醇的濃度為約200 ppm。

16.如申請專利範圍第14項之方法，其中，二乙烯苯的濃度為約250 ppm且正-十二烷基硫醇的濃度為約400 ppm。

17.如申請專利範圍第14項之方法，其中，二乙烯苯的濃度為約350 ppm且正-十二烷基硫醇的濃度為約200 ppm。

18.如申請專利範圍第14項之方法，其中，二乙烯苯的濃度為約350 ppm且正-十二烷基硫醇的濃度為約400 ppm。

19.如申請專利範圍第14項之方法，其中，聚苯乙烯的生成包括儲存模數為約70,000 Pa至約85,000 Pa之聚苯乙烯的生成。

20.如申請專利範圍第19項之方法，其中，聚苯乙烯的生成包括重量平均分子量為500,000至約750,000之聚苯乙烯的生成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉