

五、發明說明 (1)

本項發明是有關於、在使用開環複分解觸媒系統，進行二環戊二烯及其他多環族環烯烴的聚合作用時，控制觸媒活化速率的方法。

運用複分解觸媒以進行熱硬化環烯烴高分子的製備，在高科技是相當新的發展。Klosiewicz在美國專利4,400,340及4,520,181提及透過雙流反應注射模造(RIM)技術，利用二環戊二烯及其他類似的環烯烴以製造此類高分子。其中，第一流(含觸媒)及第二流(含觸媒活化劑)在一混合頭結合在一起，再立即注入模子，其間聚合作用及模造成一永久固定的形狀同時發生。

在複分解觸媒系統存在時，即使在低溫下，聚合作用仍進行的十分快速。事實上，聚合作用太快，常在混合流可被傳入模子之前，單體就已聚合成固狀，無法流動的狀態了。為克服此一困難，Klosiewicz指出，可將反應速率緩和劑加入活化劑流中，以延緩觸媒活化，及至所有反應物皆已進入模子中才發生。從開始混合到聚合作用完成，不過是幾秒鐘的事情。

在利用交錯連結的複分解聚合作用系統以進行大量模造時，有兩項變因極為重要。當此液態流剛混合時，可先觀察到一短暫的感應時間，隨後聚合作用開始，而黏度也上升致使該物因太黏而無法打入模具中。此一時段稱為膠固時間。上述液體必須在膠固時間到達前打入模具。膠固時間後不久，當聚合作用及大量交錯連結的剩

五、發明說明(2)

餘部分發生時，將可觀察到溫度的急速上升。雖然，溫度會持續升高至 175°C 或更高，從混合到 100°C 的任何時間可被視為聚合作用時間(熟成時間)。膠固時間與熟成時間的時距應該很短，如此模造循環時間方能保持在一經濟的最小值。最好，膠固時間與熟成時間比能達到1.0。

具體而言，Klosiewicz認為較佳的複分解觸媒是六氟化鎢；較好的觸媒活化劑則是，利用醇、酯、酮或腈緩和的烷基鋁鹵化物。

將鎢或鉬觸媒與酚化合物混合，使之溶解以製備觸媒/DCPD溶液。為避免溶有觸媒的DCPD單體熟成前的離子聚合，觸媒將與螯合劑或路易士鹼反應，以使之穩定。螯合劑如戊二酮、二苯醯甲烷及烷基醋酸酯，或路易士鹼如苯甲腈或四氫呋喃可以用作安定劑。觸媒的安定化避免離子聚合，使該溶液在沒有任何活化機構發生的情形下，幾乎可以有無限的保持時間。有關觸媒製備的整個敘述，參見美國專利4,696,985。

已知之技術係以苯基乙炔作為六氟化鎢及其他不安定複分解觸媒的活化劑(有時稱為共同觸媒)。然而，當苯基乙炔單獨使用時並無法活化一安定的鎢或鉬觸媒，因其明顯地無法移去安定基。

此處的發明是聚合多環環烯烴方法上的一項推展。將第一反應物流(含至少一多環聚烯烴及一安定的複分解

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

聚合觸媒)及第二反應物流(含至少一多環烯烴及一烷基鋁觸媒活化劑)混合,並立即傳送至模具使其聚合成形。在第一反應流中含有烴替代乙炔,含量是0.05至2莫耳/莫耳安定化的觸媒。烴替代乙炔的化學式為 $R_1-C\equiv C-R_2$,其中 R_1 是苯基或2-6碳烷基,而 R_2 是氫或2-6碳烷基。

因為乙炔化合物是已知的觸媒活化劑及活化增進劑,所以當我們將之與烷基鋁化合物作用時,發現它會延遲其活化效果,實在是令人意外。

此發明的優點之一是,當膠固時間被延長相當程度時,模造程序會較有彈性,膠固時間與熟成時間的比會較傳統的系統更接近1.0。亦即,有更多的時間可用以混合溶液並將之送入模具,但混合與聚合作用完成間的時間並未增加。

此發明的方法可用於多環烯烴的塊狀聚合,有時可用於原冰片烯型單體的技術上。此類單體包括,如原冰片烯;替代的原冰片烯,如甲基原冰片烯,及亞乙基原冰片烯;原冰片二烯;四環十二烯;甲基四環十二烯;四環十二二烯;二環戊二烯;二氫化二環戊二烯;三環戊二烯及上述化合物的混合。聚合物與共聚物由二環戊二烯形成的,較為合適。這成物質在商業上有相當廣泛的運用。又由於它們在複分解(metathesis)反應會交錯連接,故須以反應模造製備。較佳的多環烯烴混合

五、發明說明(4)

物至少含 50% 二環戊二烯且最多至 97%。

"安定的複分解聚合觸媒"係指當其被烷基鋁化合物活化時，可以啓始多環環烯的開環複分解聚合作用的觸媒，或是在不會形成離子聚合的活化劑不存在時，能啓始離子聚合作用的觸媒。典型的觸媒是鎬與鉬之鹵化物的複合物 (complex)，例如六氟化鎬，四氟氧鎬，五氟化鉬，及三氟氧鉬。

很多烷基鋁化合物都可在第二反應物液態流中作為觸媒活化劑。包括二烷基鋁鹵化物，烷基鋁二鹵化物，及三烷基鋁。較佳的是三烷基鋁及二烷基鋁鹵化物，其烷基有 1 到大約 12 個碳原子。一個特別好的例子是三正辛烷鋁及二辛烷鋁碘化物的混合物。此活化劑在多環環烯烴中是可溶解的。

本發明中可用作速率緩和劑的乙炔化合物，是結構為 $R_1 - C \equiv CR_2$ 的烴替代乙炔。其中， R_1 可以為苯基，或是 2 到 6 碳的烷基；而 R_2 可以是氫或是 2 到 6 碳的烷基。此類化合物的典範是苯基乙炔，丁炔 -1，戊炔 -1，己炔 -1，己炔 -2，辛炔 -1，或辛炔 -2。而烷基可以是直鏈或有分枝的。較佳的化合物是，苯基乙炔，己炔 -1 及己炔 -2。

本發明中，用作速率緩和劑的乙炔化合物是與烷基鋁反應。所以，此緩和劑必須以第三流 (a third stream) 的形式，或是作為觸媒流的成分之一，以進入反應系統

五、發明說明 (5)

。在經濟上的考慮是希望流數愈少愈好，故最好是將之變為觸媒流的成分來操作。

在將乙炔化合物加入觸媒流時，保持低濃度會有較好的結果。保持觸媒中每莫耳鎢或鉬含 0.05 至 2 莫耳的乙炔化合物是較好的比例，若能達到 0.05 至 0.25 莫耳則更佳。

為了減少殘餘的單體含量，可加入少量的活性鹵素化合物 (active halogen compound)，如三氯甲基甲苯，乙烯基三氯醋酸酯，二氯二苯基甲烷或異鄰苯二甲醯氯，或是加入酸酐，如苯甲酸酐。

加強物質或加強填料的添加可增加聚合物的彎曲係數。如玻璃纖維，雲母，碳黑，矽灰石及類似物質皆可適用。其他有助於促進或維持模造物之特性的添加物亦可加入，例如顏料，光線安定劑，耐燃劑及巨分子修飾劑。

模造聚合物常會含抗氧化劑。最好是事先就將酚或胺抗氧化劑加入溶液中。舉例而言，2, 6-特-丁烷基-對-甲酚，N, N-二苯基-對-苯二胺，及 4 個〔次甲基 (3, 5-二-特-丁烷基-4-羥基肉桂酸鹽)〕甲烷皆是抗氧化劑。

這些添加物必須被加入起始溶液，因為它們不能在聚合時再行加入。其可被加入觸媒流或活化劑流。添加物實質上必須跟高反應性的觸媒或活化劑不起反應，同時

五、發明說明 (6)

不能抑制聚合。若是添加物與觸媒或活化劑成分無可避免的會起反應，但不會抑制聚合，添加物可與單體混合製成第三溶液，在聚合反應進行前再將第三溶液與第一及（或）第二溶液相混合。如果添加物是具有空隙的固態填料，且該空隙足以使混合液能在聚合作用進行前或進行時注入其間，則可在模具注入反應溶液之前先填入填料。

下例中的觸媒濃縮物是以下列方式製造。在鈍大氣情形下，相當量的 WCl_6 。在稱重後倒入含電磁攪拌棒的玻璃瓶中。將瓶加蓋，自鈍氣壓中移出。其次，將足量的乾燥甲苯（或其他芳香族溶液）加入，製成 0.5M 的漿體。持續攪拌下，將 0.25 當量的特-丁醇（以鎢為基準）緩緩加入。產生的 HCl 以慢速的氮氣噴流加以去除。持續攪拌與噴氣至少一小時後，緩緩加入 1.2 當量的壬酚（以鎢為基準）。在持續氮氣流噴氣的狀況下，攪拌至少 1 小時。最後，加入 2.0 當量的戊二酮（2, 4-戊二酮），再持續攪拌噴氣數小時。在噴氣過程中的溶劑損失須被補足，製成 0.5M 的安定置複分解媒甲苯溶液。

下例中使用的活化劑濃縮物以下列步驟製成：在鈍氣壓情形下，將一定量的三-正-辛烷鋁（TNOA）倒入瓶中。再加入正確量的二-正-辛烷鋁碘化物（DOAI），製成 85 莫耳 % 的 TNOA 與 15 莫耳 % 的 DOAI 的混合物。一當量的（以鋁為基準）雙-2-甲氧基乙烷基醚緩緩加入上述混合物

五、發明說明 (7)

，以控制此反應的放熱量。再以正確量的二環戊二烯 (DCPD) 或是如甲苯的鈍溶劑，以製成鋁的 1.0M 溶液。

例 1 至 4

四個 5.0ml 的 0.5M 觸媒溶液分別在以氮氣隔絕的狀況下，倒入 10ml 血漿玻璃瓶 (serum vials) 中。苯乙炔 (PA) 依表 1 的量分別加入各瓶中。靜置數小時，以待使用。

聚合作用是在試管中進行，試管以氮鈍化，以合適的塞子塞住，再以電線固定。每一試管加入 5.0ml 的 DCPD 及 0.04ml 的處理過的觸媒溶液。插入熱電偶，加熱至 $33 \pm 2^\circ\text{C}$ 。劇烈震盪後，加入 0.55ml 1M 的活化劑。最後，當反應物停止流動後，由一位有經驗的操作者估計並記錄膠固時間。熱成時間則是以熱電偶及馬錶來量測。

結果記錄於表 1

表 1

實例 #	PA/W	膠凝時間	固化時間	膠凝/固化比率	殘餘 DCPD
控制組 1	0.00	5	28.0	0.18	3.38
1.	0.05	13	35.5	0.36	1.87
2.	0.10	16	38.5	0.42	2.12
3.	0.25	19	55.0	0.35	1.99
4.	0.50	29	99.5	0.29	2.07

表 1 中的資料清楚地指出：隨著苯乙炔的使用會使膠固時間增長，且一般而言膠固/熱成比也會增加。

例 5 至 6

另外一系列的聚合作用是使用實驗室的 RIM 模造機器

五、發明說明 (8)

，來製備磁花金屬板 (plaques) 以進行物理性質測試。

以下，觸媒及活化劑與例 1 至 4 同。此外，在每個溶液中，DCPD 加入 3 重量 % 的乙烯又原冰片烯 (ENB)，作為凝固點抑制劑。聚合物的物理性質記錄如表 2。

表 2

實例 #	PA/W	揉曲係數		揉曲係數		HDT °C	Tg °C	殘 餘 DCPD
		仟磅/吋	公斤/公分 ²	仟磅/吋	公斤/公分 ²			
控制組	2 0	311.6	21,900	11.5	807	99.5	134	2.94
	5 0.1	311.6	21,900	12.0	834	102	138	3.72
	6 0.25	321.6	22,600	12.2	860	100	137	3.17

例 7 至 10

將例 5 至 6 的操作重覆，其間再加入橡膠至 DCPD 中，以作為溶液的黏性化劑及合成聚成物的修飾劑。如例 5 至 6 所述，加入 ENB 作為凝固點抑制劑。量測其物理性質記錄於表 3。例 7 與 8 與控制 3 中，橡膠是重量百分濃度 3 % 的乙烯-丙烯-二烯橡膠 (EPDM) (Uniroyal 供應的 Royalene 301T) 及 0.75 重量 % 的乙烯-丙烯橡膠 (EPR) (Copolymer Rubber Corp. 供應的 Epsyn 901)。而在控制 4 與例 9 及例 10 中，橡膠是 Shell Oil Co. 供應的 8% Kraton 1107SIS。

由例 5 至 10 可明顯的看出，乙炔化合物的使用，並不會有實質地影響聚合物的物理性質。

五、發明說明 (9)

表 3

實例 #	PA/W	揉曲係數		揉曲係數		鋸齒狀 Izod 焦耳/米	殘餘 DCPD %
		仟磅/吋	公斤/公分 ²	仟磅/吋	公斤/公分 ²		
控制組	3 0	276.1	19400	9.6	675	584	2.56
	7 0.1	287.4	20200	10.3	724	520	1.74
	8 0.25	277.5	19500	9.9	697	555	2.79
控制組	4 0	253.3	17800	8.3	568	482	2.69
	9 0.1	264.7	18600	9.3	652	469	1.16
	0 0.25	250.4	17600	8.9	622	456	2.02

例 11 與 12

與例 3 相對的實驗再次進行，其間加入己炔 -1 及己炔 -2 作為速率緩和劑，比例是 0.2 至 1 乙炔相對於鎊。結果記錄於表 4。

表 4

實例 #	緩和劑	膠凝時間	固化時間	膠凝 / 固化
11	己炔 -1	15 秒	38	0.39
12	己炔 -2	10 秒	32	0.31

例 13

本例中，使用實驗室規格的 RIM 機器來製備聚合物，以正確地量測膠固時間與熟成時間。

製備活化劑組成與觸媒組成各約 800ml，再加入 RIM 機器中相對的桶中。活化劑組成是由 794.7 克含 3.5% Royalene 301T EPDM 橡膠及 0.25% Epsyn 901 EPR 及 3% ENB (皆以溶液總重為基準) 的 DCPD 與 36ml 0.5M 三 - 正 - 辛烷基鋁 / 二辛烷基鋁 / 雙 - 2 - 甲氧基乙烷基醚甲苯溶

五、發明說明 (10)

液所組成。觸媒組成則包含如上述的 816.26 克的 DCPD / 彈性物 / EPN 溶液，12.3 毫升的標準觸媒，32 克的酚抗氧化物 (Ciba Geigy Corp. 供應的 IRGANOX 1035)，1.4 毫升之苯乙炔及 0.59 毫升之二氯二苯甲烷 (0.5 莫耳 / 莫耳鎢)。

調整桶溫並使液溫達平衡。投入 (Cast) 一磁花金屬板以確定該液體的模造正確，接著將模具與混合頭分離，再將混合頭流出線插入裝有旋轉軸及熱電偶的瓶中。此液體分三份地加入瓶中，決定出膠固與熱成時間。此時，膠固時間是指聚合液爬升至旋轉軸柱體的時間。熱成時間仍是如過去的 T_{100} 。

膠固與熱成時間分別在液溫為 35°C，50°C，70°C 時進行量測，其結果如表 5。

表 5

液態溫度	膠凝時間 (秒)	固化時間 (秒)
35°C	243	10 分
50°C	128	377
70°C	47	135

例 14

承續例 13 的步驟，進行一系列的聚合作用以確定改變苯乙炔 / 鎢比例所造成的影響。此時，每一溶液的 DCPD 組成不含 ENB 且抗氧化劑程度減少至重量百分濃度 2%，以 DCPD 組成為基準。

依表 6 的數據，膠固時間隨苯乙炔 / 鎢化例的增加而

五、發明說明 (11)

增加是十分明顯的。所有數據是三次聚合物用的平均值。

表 6

液態溫度	膠凝時間 (秒)	固化時間 (秒)
No PA		
35°C	8.5	18.5
50°C	4.3	15.3
70°C	1.8	3.3
0.25 PA/W		
35°C	16.2	37.3
50°C	11.0	32.3
70°C	4.2	17.5
0.50 PA/W		
35°C	28.8	88.2
50°C	15.7	57.0
70°C	6.5	27.7

由表 5 與表 6 的結果可知，藉著改變液溫及（或）苯乙炔濃度，可使膠固時間與熟成時間有很大的變化空間。膠固時間使用在模造技術時，須足以使大量溶液的運作仍能進行，也須使長時間的模造填料能順利達成，因此，必須能讓非使用 RIM 的其他模造技術也能使用。

208703

公告本

申請日期	80. 9. 25
案 號	80107567
類 別	C08F 4/622, 32/08

820511

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型 專利說明書 (82年5月修正)

(請先閱讀背面之註)

(再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	使用被取代之乙炔作開環複分解 聚合作用之速率緩和劑的方法
	英 文	PROCESS FOR RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION USING SUBSTITUTED ACETYLENES AS RATE MODERATORS
二、發明人 創作	姓 名	1. 安德烈 E · 馬丁 ANDREA E. MARTIN 2. 約翰 F · L · 紐波特 JOHN F.L. NEWPORT
	籍 貫 (國籍)	1. 美國 2. 英國
	住、居所	1. 美國賓州 19311 亞芬得爾 RD. #1 蘇尼德爾路 121B 2. 美國德拉威爾州 19803 威敏頓市諾曼第曼紐 布魯克街 1221
三、申請人	姓 名 (名稱)	赫克力士公司 Hercules Incorporated
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉威爾州 19894 威敏頓市赫克力士廣場
	代表人 姓 名	米契爾 B · 基漢 Michael B. Keehan

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

208706

修正
82年5月11日
補充

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

使用被取代之乙炔作開環複分解
聚合作用之速率緩和劑的方法

烴取代乙炔，即苯乙炔、己炔-1或己炔-2，係用在二環戊二烯及其他多環環烯開環複分解聚合作用中，緩和烷基鋁化合物的觸媒活化特性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION
USING SUBSTITUTED ACETYLENES AS RATE MODERATORS

A hydrocarbon-substituted acetylene, e.g., phenylacetylene, hexyne-1 or hexyne-2, is used to moderate the catalyst activation characteristics of an alkylaluminum compound in the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene and other polycyclic cycloolefins.

附註：本案已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期： 1990年10月12日 案號：596,264 常統：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 打 線

六、申請專利範圍

第 80107567 號「使用被取代之乙炔作開環複分解聚合作用之速率緩和劑的方法」專利案 (82年5月修正)

1. 一種聚合多環環烯之方法，其中數個液流（至少其一含有多環環烯及安定複分解聚合作用解媒，且至少其一含有烷基鋁複分解聚合作用觸媒活化劑）結合並移入模具內而發生聚合作用及成形，其特徵在於：反應物流而非活化劑流中含有式 $R_1 - C \equiv C - R_2$ 之炔取代乙炔，其中 R_1 係苯基或 2 至 6 個碳之烷基，而 R_2 係氫或 2 至 6 個碳之烷基。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於炔取代乙炔化合物係苯乙炔，己炔 - 1 或己炔 - 2。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於複分解聚合作用觸媒係為用戊二酮安定之鹵化鎊。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於烷基鋁觸媒活化劑係鹵化烷基鋁。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於烷基鋁觸媒活化劑係三正辛烷基鋁及碘化二烷基鋁，莫耳數比為 85/15。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於至少 50 重量% 的多環環烯係二環戊二烯。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其特徵在於至少 97 重量% 之多環環烯係二環戊二烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

208706

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於將煙取代乙炔加至觸媒流。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於將煙取代乙炔加至第三流。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線