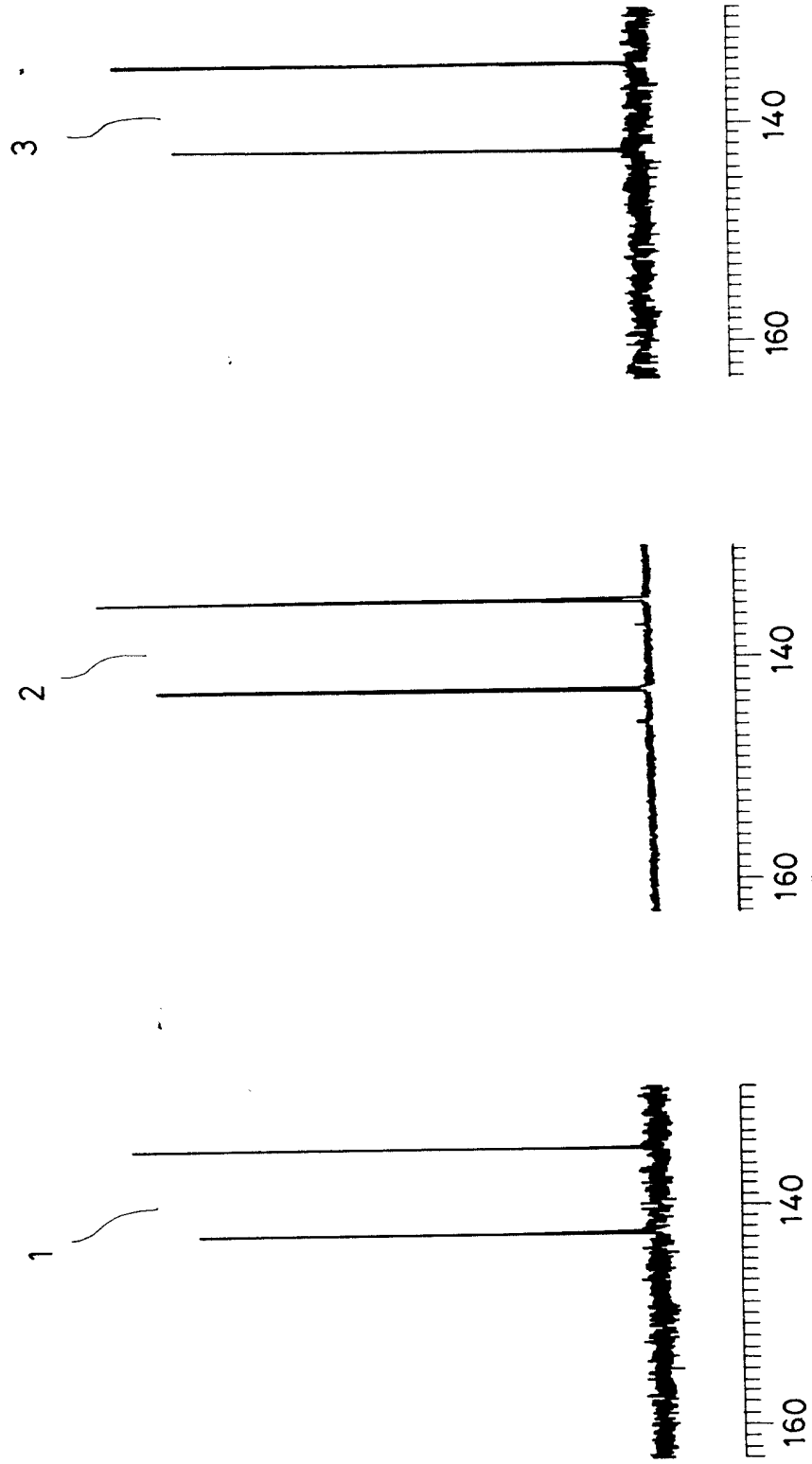


911-9968A

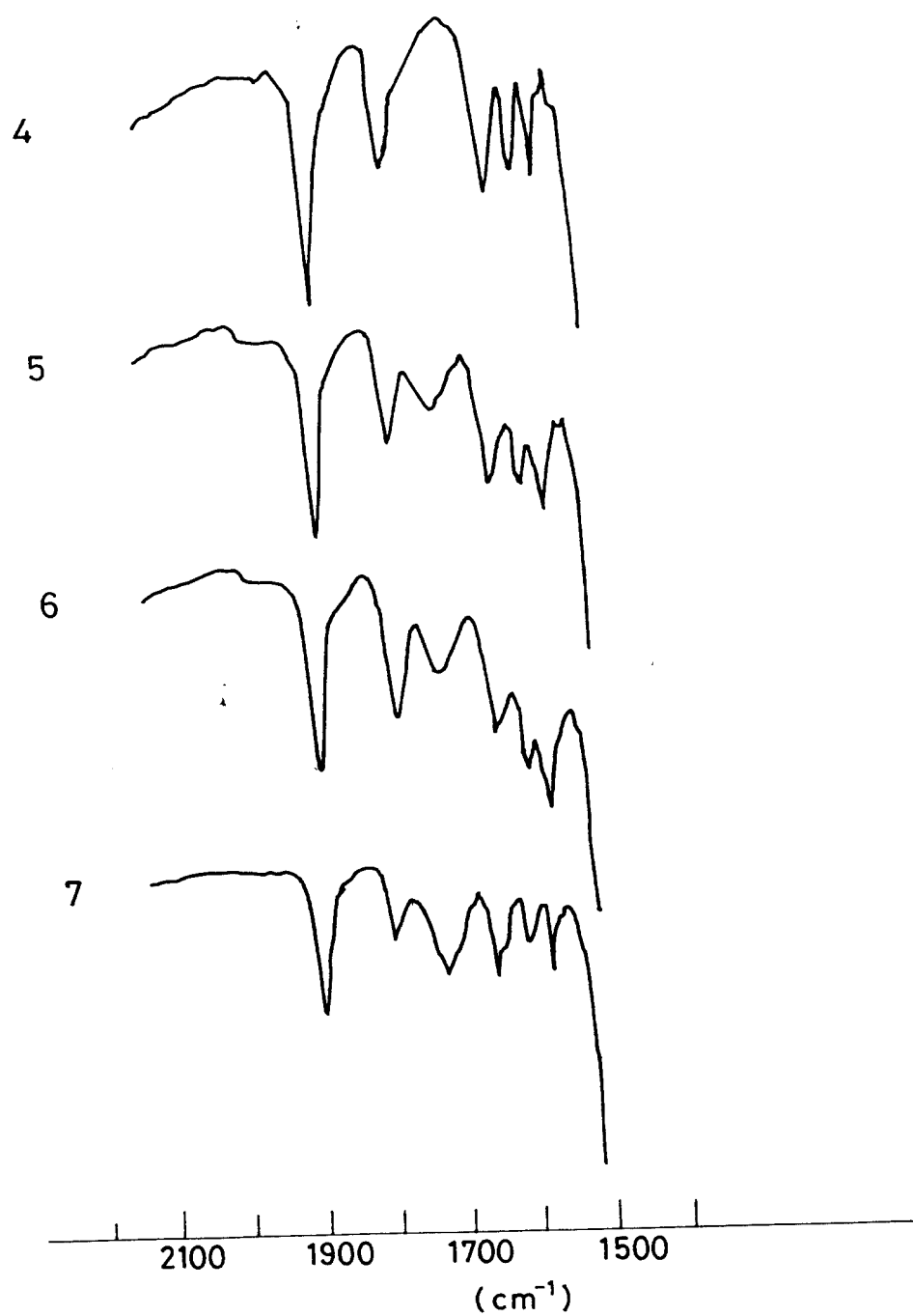
21157 本

80109150



第1圖

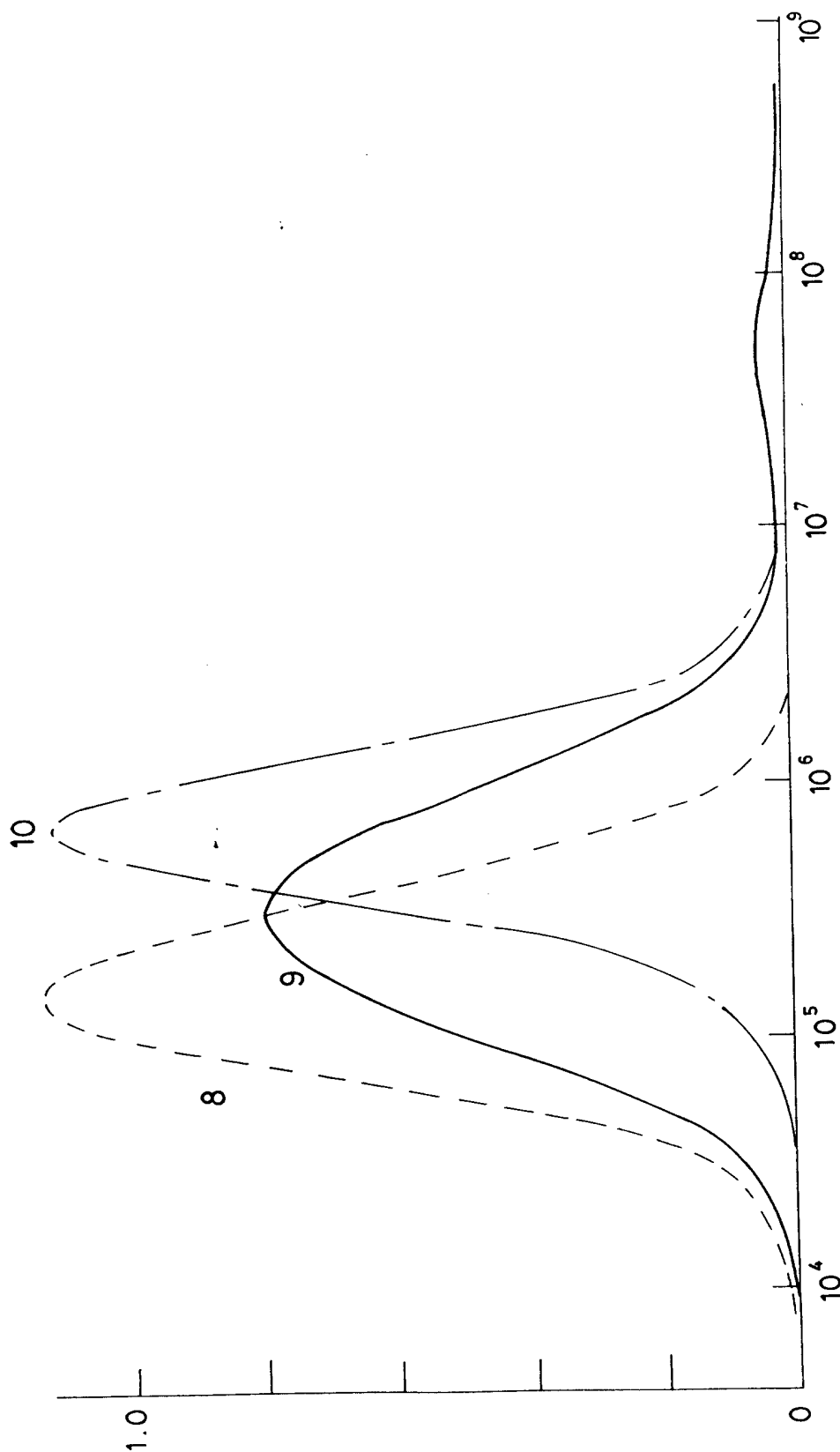
211575



第 2 圖

211575

公告本



第3圖

公告本

211575

修正
補充

(年)

82年6月30日

911-9968A

申請日期	82. 11. 20
案 號	80109150
類 別	C08F212/08, 220/18

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型 專利說明書

一、發明 創作名稱	中 文	苯乙烯系共聚物及其製法(一) (82年6月30日修正)
	英 文	STYRENE-BASED COPOLYMERS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME(1)
二、發明人 創作人	姓 名	1. 町田修司 2. 田崎稔典
	籍 貫 (國籍)	1-2皆為日本
	住、居所	1-2皆為 千葉縣袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式會社内
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・出光興産股份有限公司 (出光興産株式会社)
	籍 貫 (國籍)	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區丸の内三丁目1番1號
	代 表 人 姓 名	出光昭介

五、發明說明 (1)

本發明係關於苯乙烯系共聚物及其製法，詳言之其係有關於衍自苯乙烯系單體之構造單位和含有雜原子不飽和烴單體之構造單位所形成之具有立體構造單位的苯乙烯系共聚物以及良好效率之製造方法。

以往由基根聚合法等所製造之苯乙烯系聚合物，可藉由各種成型方法而成形為多種形狀，廣泛使用於家庭電器器具，事務機器，家庭用品，玩具，家具，合成紙其他產業素材。然而，由於其立體構造係具有無規構造，故有低劣耐熱性，耐藥品性之缺點。

本發明者之研究群，旨在於消除此等無規構造苯乙烯系聚合物之缺點，經由研究而開發成功具有高度間規構造之苯乙烯系聚合物，進而開發出此苯乙烯單體與其他成份共聚合之苯乙烯共聚物（特開昭 62-104818 號，特開昭 62-187708 號，特開昭 63-241009 號公報）。

此等具有間規構造之聚合物或共聚物，因有優異之耐熱性，耐藥品性以及電特性，故可期待廣泛被應用。

然而，上述聚合物，特別是間規聚苯乙烯，其玻璃轉移溫度為 $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，熔點為 $250 \sim 275^{\circ}\text{C}$ 之聚合物，由於低負荷之熱變形溫度係在熔點附近之高水準，而高負荷之熱變形溫度在玻璃轉移溫度附近，與以往廣被使用之聚苯乙烯 (GPPS) 殆無差異，缺乏韌性及延伸性，因此其用途常受到限制。

欲改良此種具有間規構造苯乙烯系聚合物之性質，經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

又，雖然已知有苯乙炔系反覆單位以及馬來醯亞胺反覆單位所形成，以苯乙炔系反覆單位鍵之立體規則性為主而具有間規構造之苯乙炔系共聚物（特開平 2-258805 號公報），惟其與聚醯胺等之工程塑膠的相溶性則不很充分。

其中因要維持如此聚合物之耐熱性，耐藥品等提高其與無機填充劑之界面濕潤性，因而倡議使用苯乙烯系重覆單位為間規構造之不飽和羧酸以及酯之苯乙烯系共聚物（特願平 1-78168 號說明書，國際公開 W0 90/12039）

然而，對於界面之接著性，有希望進一步加以改善之

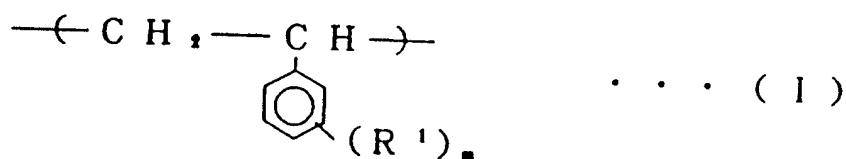
五、發明說明 (3)

必要。

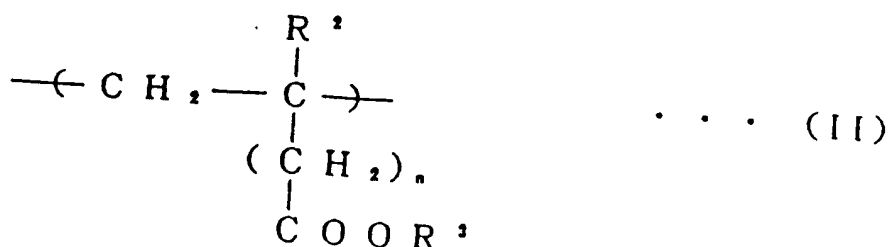
其中，本發明者，旨在於解決上述之問題，進一步提高界面之接著性，經由刻意研究而開發出一種具有與上述其他樹脂有優異之相溶性，良好製造效率之苯乙烯系共聚物以及其製造方法。

結果，發現含有不飽和羧酸及其衍生物並具有特定構造之單位，同時苯乙烯系反覆單位鏈的立體規則性具有高度間規性的苯乙烯系共聚物係適合於達成上述之目的。本發明即基於上述之發現，遽而完成者。

亦即，本發明係提供以通式 (I)

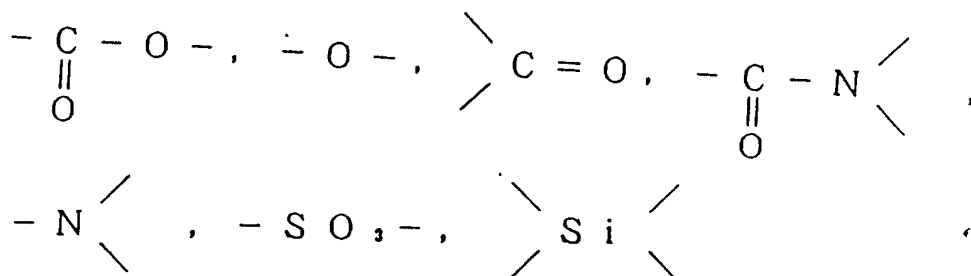


[式中；R¹代表氫原子，鹵素原子（例如氯，溴，氟，碘）或含有一種以上碳原子，錫原子，矽原子之任一取代基，n則表示1~5之整數。但n為複數時，R¹可為相同或各異。]所代表之至少一種構造單位 (I) 以及由通式 (II)



五、發明說明 (4)

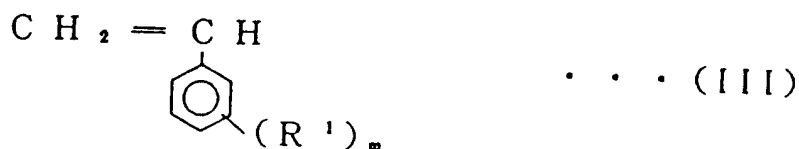
[式中， R^2 表示氫原子，鹵素原子，氧基或硫原子數為 1~20 之烴殘基， n 為 0~20 之整數， R^3 為



以及具有一種以上金屬之取代基或氫原子。但， R^3 為氫原子時， n 為 1~20 之整數。]

所代表之構造單位，並且構造單位 (II) 含有 0.01~99.9 莫耳%，同時在 135°C 之 1, 2, 4-三氯苯中所測定之極限粘度為 0.01~20 dl/g，而上述構造單位 (I) 之鏈的立體規則性具有高度間規構造為特徵之苯乙烯系共聚物。

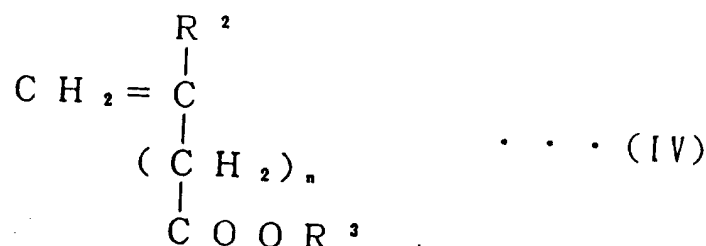
又，本發明係提供由通式 (III)



[式中， R^1 ， m 係同上述。]

所代表之苯乙烯單體在過渡金屬化合物與鋁氧烷所形成觸媒之存在下加以聚合，實質上生成聚合物後，添加以由通式 (IV)

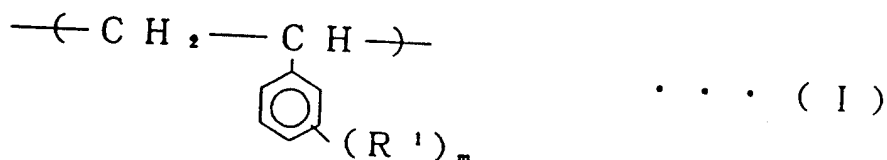
五、發明說明 (5)



[式中， R^2 ， R^3 以及 n 係同上所述。]

所代表之單體，並連續進行共聚合反應為特徵之上述苯乙烯系共聚物之製造方法。

更且，本發明係提供一種具有以通式 (I)



[式中， R^1 ， m 係同前述。]

所代表之至少一種構造單位 (I) 以及由通式 (IX)



[式中， $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ 至少二個為 $-(\text{CH}_2)_n - \text{COOR}$ (R 為氫原子，周期表第 I 族，第 II 族，第 III 族，第 IVA 族或第 VII 族之金屬，碳原子數為 1~20 之烷基 (為無取代或由選自鹵素原子，烷硫基，酯硫基，芳硫基，鹵烷氧基之取代基所取代。))，碳原子數為 2~5 之炔基，碳原子數

五、發明說明 ()

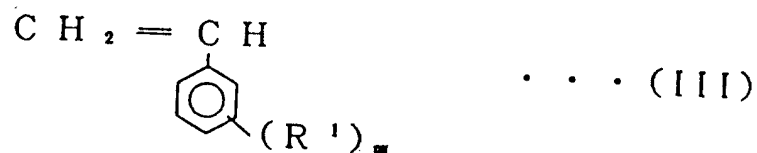
為 2~5 之烯基，碳原子數為 7~20 之芳烷基或碳原子數為 6~20 之芳基（無取代或為鹵素原子，羟基，由碳原子數為 1~20 之烷基所選自之取代基予以取代。），n 為表示 0~10 之整數。）所代表之取代基，

其他為氫原子，鹵素原子，C₁-C₄ 烷基（亦

可為無取代或由殘基予以取代。），C₁-C₄ 烷硫基，C₁-C₄ 烷氧基，C₆-C₁₀ 芳基，C₆-C₁₀ 芳氧基，硝基或含有 C₁-C₄ 烷基之三烷基甲矽烷基。]

所代表之構造單位 (IX)，並且上述構造單位 (IX) 係含有 0.01~99.9 莫耳%，在 135℃ 之 1, 2, 4-三氯苯中所測定之極限濃度為 0.01~20dl/g，而上述構造單位 (I) 之鏈的主體規則性為具有高度間規構造為特徵之苯乙烯系共聚物。

又，本發明在於提供一種以通式 (III)

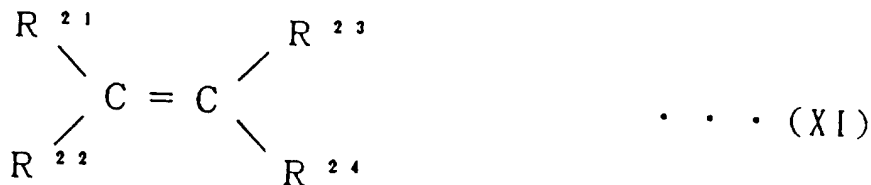


[式中，R'，n 係同上所述。]

所代表之苯乙烯系單體在過渡金屬化合物與鋁氧烷所形成觸媒之存在下聚合，實質上生成聚合體後，添加以通

五、發明說明 (7)

式 (XI)

〔式中， $R^{21} \sim R^{24}$ 係同上所述。〕

所代表之單體，並繼續進行共聚合反應，以製造上述苯乙烯系共聚物之方法。

第1圖表示由後述實施例23所獲得開口聚合物，樣品A及樣品13之 ^{13}C -NMR光譜。

第2圖表示由後述實施例23所獲得之開口聚合物，樣品A及樣品B之IR光譜。

第3圖表示由後述實施例23所獲得之開口聚合物，樣品A及樣品B之依GPC描畫之分子量分佈圖。

第4圖係表示由實施例24A，B所獲得組成物破斷面的電子顯微鏡照片。

第5圖係表示由實施例24C及比較例A所獲得組成物破斷面電子顯微鏡照片。

第6圖係表示由比較例B，C所獲得組成物破斷面的電子顯微鏡照片。

第7圖係表示由比較例3所得組成物之破斷面的電子顯微鏡照片。

1：開口聚合物的 ^{13}C -NMR光譜

五、發明說明 (8)

- 2: 樣品 A 之 ^{13}C -NMR 光譜
- 3: 樣品 B 之 ^{13}C -NMR 光譜
- 4: 間規聚對位甲基苯乙烯之 IR 光譜
- 5: 開口聚合物之 IR 光譜
- 6: 樣品 A 之 IR 光譜
- 7: 樣品 B 之 IR 光譜
- 8: 樣品 B 依 GPC 所測定之分子量分佈圖
- 9: 開口聚合物依 GPC 所測定之分子量分佈圖
- 10: 樣品 A 依 GPC 所測定之分子量分佈圖
- 11: 實施例 24A 之組成物
- 12: 實施例 24B 之組成物
- 13: 實施例 24C 之組成物
- 14: 比較例 A 之組成物
- 15: 比較例 B 之組成物
- 16: 比較例 C 之組成物

實施本發明最佳之形態

本發明之苯乙烯系共聚物大致可分別為由上述通式 (I) 所代表之重覆單位 [構造單位 (I)] 與通式 (II) 所代表之重覆單位 [構造單位 (II)] 所形成之共聚物 (共聚物 A) 以及由一般式 (I) 所代表之重覆單位 [構造單位 (I)] 與通式 (IX) 所代表之重覆單位 [構造單位 (IX)] 所形成之共聚物 (共聚物 B)。

其中由通式 (I) 所代表重覆單位 (I)，係從上述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

通式 (III) 所代表之苯乙烯系單體所衍生。上述通式 (III) 所代表之苯乙烯系單體的具體例，包括有苯乙烯；對甲基苯乙烯；間甲基苯乙烯；正甲基苯乙烯；2, 4-二甲基苯乙烯；2, 5-二甲基苯乙烯；3, 4-二甲基苯乙烯；3, 5-二甲基苯乙烯；對第三丁基苯乙烯等之烷基苯乙烯（最好為具有 $C_1 - C_{10}$ 烷基之烷基苯乙烯），對氯苯乙烯；間氯苯乙烯，正氯苯乙烯；對溴苯乙烯；間溴苯乙烯；正溴苯乙烯；對氟苯乙烯；間氟苯乙烯；正氟苯乙烯；正甲基-對-氟苯乙烯等之鹵化苯乙烯，4-乙烯聯苯；3-乙烯聯苯；2-乙烯聯苯等之乙烯聯苯類，1-(4-乙烯苯)-萘；2-(4-乙烯苯)-萘；1-(3-乙烯苯)-萘；2-(3-乙烯苯)-萘；1-(2-乙烯苯)-萘；2-(2-乙烯苯)-萘等之乙烯苯萘類，1-(4-乙烯苯)-蒎；2-(4-乙烯苯)-蒎；9-(4-乙烯苯)-蒎；1-(3-乙烯苯)-蒎；2-(3-乙烯苯)-蒎；9-(3-乙烯苯)-蒎；1-(2-乙烯苯)-蒎；2-(2-乙烯苯)-蒎；9-(2-乙烯苯)-蒎等之乙烯苯蒎類，1-(4-乙烯苯)-菲；2-(4-乙烯苯)-菲；3-(4-乙烯苯)-菲；4-(4-乙烯苯)-菲；9-(4-乙烯苯)-菲；1-(3-乙烯苯)-菲；2-(3-乙烯苯)-菲；3-(3-乙烯苯)-菲；4-(3-乙烯苯)-菲；9-(3-乙烯苯)-菲；1-(2-乙烯苯)-菲；2-(2-乙烯苯)-菲；3-(2-乙烯苯)-菲；4-(2-乙烯苯)-菲；9-(2-乙烯苯)-菲等之乙烯苯菲類，1-(4-乙烯

211575

五、發明說明 (17)

苯) - 芪 ; 2 - (4 - 乙 烯 苯) - 芪 ; 1 - (3 - 乙 烯 苯) - 芪 ;
1 - (3 - 乙 烯 苯) - 芪 ; 2 - (3 - 乙 烯 苯) - 芪 ; 1 - (2 - 乙 烯
苯) - 芪 ; 2 - (2 - 乙 烯 苯) - 芪 等 之 乙 烯 苯 芪 類 , 4 - 乙 烯
- 對 - 三 苯 ; 4 - 乙 烯 - 間 - 三 苯 ; 4 - 乙 烯 - 正 - 三 苯 ; 3 - 乙 烯
- 對 - 三 苯 ; 3 - 乙 烯 - 間 - 三 苯 ; 3 - 乙 烯 - 正 - 三 苯 ; 2 - 乙 烯
- 對 - 三 苯 ; 2 - 乙 烯 - 間 - 三 苯 ; 2 - 乙 烯 - 正 - 三 苯 等 乙 烯 三
苯 類 , 4 - (4 - 乙 烯 苯) - 對 - 三 苯 等 乙 烯 苯 三 苯 類 , 4 - 乙
烯 - 4' - 甲 基 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 3' - 甲 基 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 2' - 甲
基 聯 苯 ; 2 - 甲 基 - 4 - 乙 烯 聯 苯 ; 3 - 甲 基 - 4 - 乙 烯 聯 苯 等 之
乙 烯 烷 基 聯 苯 類 , 4 - 乙 烯 - 4' - 氟 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 3' - 氟 聯
苯 ; 4 - 乙 烯 - 2' - 氟 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 2 - 氟 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 3 -
氟 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 4' - 氯 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 3' - 氯 聯 苯 ; 4 - 乙
烯 - 2' - 氯 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 2 - 氯 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 3 - 氯 聯 苯 ;
4 - 乙 烯 - 4' - 溴 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 3' - 溴 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 2' - 溴
聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 2 - 溴 聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 3 - 溴 聯 苯 等 之 鹵 化 乙
烯 聯 苯 類 , 4 - 乙 烯 - 4' - 三 甲 基 甲 矽 烷 聯 苯 等 之 三 烷 基 甲
矽 烷 乙 烯 聯 苯 類 , 4 - 乙 烯 - 4' - 三 甲 基 甲 錫 烷 基 聯 苯 ; 4 -
乙 烯 - 4' - 三 丁 基 甲 錫 烷 基 聯 苯 等 之 三 烷 基 甲 錫 烷 基 乙 烯
聯 苯 類 , 4 - 乙 烯 - 4' - 三 甲 基 甲 矽 烷 甲 基 聯 苯 等 之 三 烷 基
甲 矽 烷 甲 基 乙 烯 聯 苯 類 , 4 - 乙 烯 - 4' - 三 甲 基 甲 錫 烷 甲 基
聯 苯 ; 4 - 乙 烯 - 4' - 三 丁 基 甲 錫 烷 甲 基 聯 苯 等 之 三 烷 基 甲
錫 烷 甲 基 乙 烯 聯 苯 類 , 對 氯 乙 基 苯 乙 烯 ; 間 - 氯 乙 基 苯
乙 烯 ; 正 - 氯 乙 基 苯 乙 烯 等 之 鹵 素 取 代 烷 基 苯 乙 烯 , 對 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

$$\begin{array}{c} \text{--- C --- O ---, --- O ---,} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{O}, \quad \begin{array}{c} \text{--- C --- N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \quad , \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \quad , \quad \text{--- S O, ---,} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S i} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$$

五、發明說明 (12)

以及具有一種以上金屬取代基或氫原子。但如 R^3 為氫原子時， n 為 1 以上 20 以下之整數。所稱金屬係指鈉，鉀等之鹼金屬或為鈣，鎂等之鹼土類金屬，並包括有鋁，鋅，銅，鈷，銀等。又，該些金屬係構成鹽，惟亦可構成為有機金屬化合物。

依由通式 (II) 所代表之重覆單位 [構造單位 (II')]]，係衍生自通式 (IV) 所代表之單體。此單體，即包含雜原子之不飽和烴，則涵蓋有多種。其具體例包括有四氫糠甲基丙烯酸酯；2-苯甲基丙烯酸酯；丙三基丙烯酸酯；丙三基甲基丙烯酸酯；四氫糠丙烯酸酯；(3-乙基-3-氧十六烷基) 甲基丙烯酸酯；四氫-2H-吡喃-2-基丙烯酸酯；(四氫-2-呋喃基) 甲基丙烯酸酯；9-環氧乙烷壬基丙烯酸酯；(3-甲基環氧乙烷基) 甲基丙烯酸酯；N-苯基-N-乙胺乙基甲基丙烯酸酯；對-硝基苯基甲基丙烯酸酯；二乙胺基乙基丙烯酸酯；二乙胺基乙基甲基丙烯酸酯以及其四級鹽，2-氰基乙基丙烯酸酯；2-(丁乙胺基) 乙基丙烯酸酯；嗎啉代乙基甲基丙烯酸酯；2-嗎啉代乙基丙烯酸酯；4-磺苯基丙烯酸鈉；丙烯酸鈉；丙烯酸鉀；丙烯酸鎂；丙烯酸鈣；10-十一磺烯酸鈉；10-十一磺酸；4-磺苯基丙烯酸酯； β -環氧乙基丙烯酸酯；苯氧乙基丙烯酸酯；苯氧二乙基乙基丙烯酸酯；2-苯並氧乙基丙烯酸酯；甲基丙烯酸酯甲氧基苯六酸；丙烯酸-3-三甲氧甲砂烷基丙酸酯等，亦包括有甲基丙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

酸-3-三甲氧甲矽烷基丙酸酯等。

又，關於共聚物 B，由通式 (IX) 所代表之重複單位 [構造單位 (IX)]，係由上述通式 (XI) 所代表之包含雜原子不飽和烴單體所衍生。此不飽和烴單體之特徵為，式中之 $R^{21} \sim R^{24}$ 之至少二個為羧基或由其所衍生之基，或為該二個羧基可脫水縮合（或與所衍生之基結合）而形成為環。故此種至少為二個羧基或由其衍生之基形成之不飽和烴單體，包括有例如馬來酸類，衣康酸類，富馬酸類，戊烯二酸類等。如具體詳細例示時

則包含有，馬來酸類有馬來酸，甲基馬來酸，二甲基馬來酸，苯基馬來酸，氯代馬來酸，二氯代馬來酸，氟代馬來酸，二氟代馬來酸，溴代馬來酸馬來酸二甲酯，馬來酸二乙酯，甲基馬來酸二乙酯，馬來酸二丙酯，馬來酸二異丙酯，馬來酸二丁酯，馬來酸二異丁酯，馬來酸二戊酯，馬來酸二異戊酯，馬來酸二己酯，馬來酸二庚酯，馬來酸二辛酯，馬來酸雙（2-乙己基）酯，馬來酸二壬酯，馬來酸十六烷酯，馬來酸二炔丙基，馬來酸雙〔2-（2-氯代乙氧）乙基〕酯，馬來酸二苄酯，馬來酸甲基烯丙酯，馬來酸甲基-2-丁烯酯，馬來酸甲基-3-丁烯酯，馬來酸烯丙基-3-甲硫基丙酯，馬來酸烯丙基-3-乙硫基丙酯，馬來酸烯丙基-3-乙醯硫基丙酯，馬來酸烯丙基-3-苯硫基丙酯，馬來酸甲基-對-氯代苯酯，馬

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

來酸丁基-對-氯代苯酯，馬來酸苄基-對-氯代苯酯，馬來酸二苯酯，馬來酸二-間-甲苯酯，馬來酸二-對-甲苯酯，馬來酸-正-庚酯，馬來酸壬酯，馬來酸癸酯，馬來酸十二烷酯，馬來酸十八烷酯，馬來酸氟代烷酯等，衣康酸類則包括有衣康酸，衣康酸二乙酯，衣康酸酐等，富馬酸類即有富馬酸，富馬酸二乙酯，富馬酸二苯酯，甲基富馬酸，甲基富馬酸二乙酯等，馬來酸酐類即有無水馬來酸，甲基馬來酸酐，二甲基馬來酸酐，苄基馬來酸酐，二苄基馬來酸酐，氯代馬來酸酐，二氯代馬來酸酐，氟代馬來酸酐，二氟代馬來酸酐，溴代馬來酸酐，二溴代馬來酸酐等。又，其他尚包括有順式-戊烯二酸，順式-戊烯二酸二乙酯，反式-戊烯二酸，反式-戊烯二酸二乙酯等。更且可由鈉，鈣，鋰，鎂，鋅，錫，鋁，銅，鐵等之周期表第 I 族，第 II 族，第 III 族，第 IV A 族或第 VII 族之金屬離子與上述化合物當中具有羧酸之化合物反應，經離子化所獲得之馬來酸鈉，馬來酸鈣，富馬酸鋅等多數之含有金屬離子之不飽和烴單體。

關於本發明之共聚物，構造單位 (I) 可由二種以上成份所構成，而構造單位 (II) 及 (IX) 亦可由相同方法組成。因而有可能合成二次元，三次元或四次元共聚物。因此，包含金屬之重複單位 (IX)，僅使用其對應之單量體，同時，使用含有羧酸單位之單量體加以共聚合後，以周期表第 I 族，第 II 族，第 III 族，第 IV A 族或

五、發明說明 (15)

第Ⅷ族之所包含金屬化合物加以離子化亦無不可，又使用含有羧酸酯單位之單量體施加共聚合後，經由加水分解，熱分解後，再以包含周期表第Ⅰ族，第Ⅱ族，第Ⅲ族，第ⅣA族或第Ⅷ族之金屬的化合物予以離子化亦屬可行。又，上述構造單位(Ⅱ)或(Ⅸ)之含有比例，有可能依標的共聚物之組成而適當地加以選擇，通常為共聚物整體的0.01~99.9莫耳%，宜為0.05~90莫耳%，而最好係含有0.1~60莫耳%。如該構造單位(Ⅱ)或(Ⅸ)之含量未滿0.01莫耳%時，由於會降低界面接著性，致減低與其他樹脂之相溶性，故無法充分達成本發明目的之改善效果。至於，如超出99.9莫耳%含量時，即會阻礙其結晶化，損失間規構造之苯乙烯系聚合物為特徵之耐藥品性，在成形時為不易著色(燒成)之原因。

又，關於該共聚物之分子量而言，通常以1, 2, 4-三氯苯溶液(溫度135℃)逕加測定之極限粘度為0.01~20dl/g，宜為0.1~15dl/g。如極限粘度未滿0.01dl/g時，則其力學上的物性偏低，無法達成實用。又，如極限粘度超過20dl/g時，則會使一般之溶融成型變成困難。

更且，依本發明而言，在不顯著損及所獲得共聚物之性質或構造單位(Ⅰ)之鏈的間規構造範圍內，可以添第三種成份。此種化合物，包括有上述不飽和烴單體以

五、發明說明 (16)

外之二烯類，乙烯矽氧烷類， α -烯烴類，不飽和羧酸酯類，丙烯腈等。

本發明之苯乙烯系共聚物，其構造單位 (I)，亦即苯乙烯系重複單位之鏈具有高度間規構造。其中關於苯乙烯系聚合物高度間規構造，乃為其立體化學構造具有高度之間規構造，亦即對於由碳-碳結合所形成之主鏈，其側鏈之苯基或取代苯基係交互位於反對方向而具有立體構造，其立體異構性可藉同位素碳核磁共振法 (^{13}C -NMR法) 加以定量。由 ^{13}C -NMR法所測定之立體異構性，可由連續複數個之構成單位的存在比例，例如 2 個時為二疊氮基，三個時為三疊氮基，五個時為五疊氮基加以表示，本發明所言及之具有高度間規構造之苯乙烯系共聚物，依苯乙烯系重複單位之鏈而言，一般其消耗二疊氮基為 75% 以上，最好為 85% 以上，或為消旋五疊氮基在 30% 以上，最好係具有 50% 以上之間規度。然而依取代基之種類或構造單位 (II) 或 (IX) 之含有比例之差異而致間規度有若干之變動。

依此本發明之共聚物，係由構造單位 (I) 以及 (II) (共聚物 A) 或構造單位 (I) 以及 (IX) [共聚物 B] 相對應單體之共聚合，以及以所獲得之共聚物做為原料，分別，混合或適用有機合成之方式，而得以製造所期望之具有立體規則性以及反應性取代基樣態之物質。

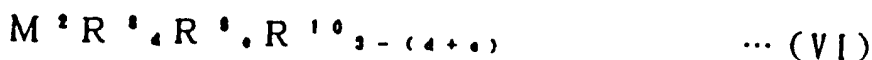
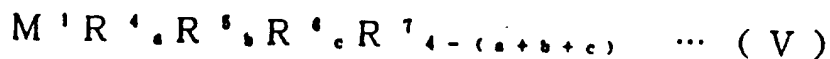
五、發明說明 (17)

依照本發明之製造方法，具有上述構造之苯乙烯系共聚物可獲得更進一步之效率佳及高品質之物質。

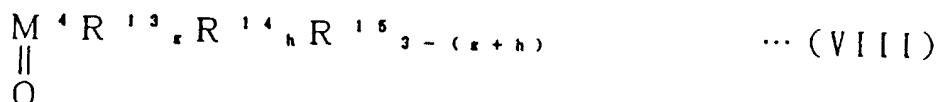
本發明製造方法所使用之原料單體，於製造共聚物 A 時，乃為由上述通式 (III) 所代表之苯乙烯系單體與由通式 (IV) 所代表之單體。又，製造共聚物 B 時，則為由上述通式 (III) 所代表之苯乙烯系單體與一般式 (XI) 所代表之含有雜原子不飽和烴單體。該苯乙烯系單體與通式 (IV) 或 (XI) 之單體，即經由聚合各自構成重覆單位 (I)，(II)，(IX)。是以，此苯乙烯系單體及通式 (IV) 或 (XI) 單體之具體例，可包括有對應於上述重覆單位 (I)，(II)，(IX) 之具體例。

依照本發明之製造方法，首先，將通式 (III) 所代表之苯乙烯系單體，在 (A) 過渡金屬化合物及 (B) 鋁氧烷為主成份之觸媒存在下予以聚合，實質上生成聚合體（為構造單位 (I)，亦即苯乙烯系反覆單位之鏈具有高度間規構造之苯乙烯基聚合物或寡聚物）。

其次，將所獲得之苯乙烯系聚合物或寡聚物與通式 (IV) 或 (XI) 之單體共聚，而製造共聚物。其中，觸媒 (A) 成分之過渡金屬化合物雖有種種不同形式，惟最好係選自通式



或



其中，在上式中之 $R^4 \sim R^{15}$ 所代表之取代基，鹵素原子，具體而言，係指氟原子，碘原子，氟原子或溴原子。又，取代之環戊二烯基，例如為以 $C_1 - C_6$ 烷基取代一個以上之環戊二烯基，具體而言，有甲基環戊二烯基；1, 2-二甲基環戊二烯基；1, 3-二甲基環戊二烯基；1, 3, 4-三甲基環戊二烯基；五甲基環戊二烯基等。又，上式中之 $R^4 \sim R^{15}$ 係彼此獨立為氫原子， $C_1 - C_{20}$ 烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

經濟部中央票據公司與各合作上戶

五、發明說明 (19)

基 (具體而言, 為甲基, 乙基, 丙基, 正丁基, 異丁基, 戊基, 異戊基, 辛基, 2-乙己基), $C_1 - C_{20}$ 之烷氧基 (具體而言, 為甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基, 戊氧基, 己氧基, 辛氧基, 2-乙己氧基), $C_6 - C_{20}$ 之芳基 (具體而言, 有苯基, 萘基等), $C_8 - C_{20}$ 之芳烷基 (具體而言, 有苄基, 苯乙基, 9-蒎甲基等), $C_1 - C_{20}$ 酯氧基 (具體而言, 有乙酯氧基, 硬脂酯氧基等)。
該等 $R^4 \sim R^{15}$ 除具備有上述條件之外, 可為相同或各異。

如此在上述通式 (V), (VI), (VII) 或 (VIII) 所代表之過渡金屬化合物當中鈦化合物之具體例, 包括有四甲氧鈦, 四乙氧鈦, 四-正-丁氧鈦, 四異丙氧鈦, 四氯化鈦, 三氯化鈦, 二氯二乙氧鈦, 二氯異丙氧鈦, 環戊二烯三甲基鈦, 環戊二烯三乙基鈦, 環戊二烯三丙基鈦, 環戊二烯三丁基鈦, 甲基環戊二烯三甲基鈦, 1, 2-二甲基環戊二烯三甲基鈦, 五甲基環戊二烯三甲基鈦, 五甲基環戊二烯三乙基鈦, 五甲基環戊二烯三丙基鈦, 五甲基環戊二烯三丁基鈦, 環戊二烯甲基鈦二氯化物, 環戊二烯乙基鈦二氯化物, 五甲基環戊二烯甲基鈦二氯化物, 五甲基環戊二烯乙基鈦二氯化物, 環戊二烯二甲基鈦氯化物, 環戊二烯二乙基鈦氯化物, 環戊二烯鈦三甲醇鹽, 環戊二烯鈦三乙醇鹽, 環戊二烯鈦三丙醇鹽, 環戊二烯鈦三酚鹽, 五甲基環戊二烯鈦三甲醇鹽, 五

五、發明說明 (20)

甲基環戊二烯鈦三乙醇鹽，五甲基環戊二烯鈦三丙醇鹽，五甲基環戊二烯鈦三丁醇鹽，五甲基環戊二烯鈦三酚鹽，環戊二烯鈦三氯化物，五甲基環戊二烯鈦三氯化物，環戊二烯甲氧基鈦二氯化物，環戊二烯二甲氧基鈦氯化物，五甲基環戊二烯甲氧基鈦二氯化物，環戊二烯三苄基鈦，五甲基環戊二烯甲基乙氧基鈦，苄基鈦三氯化物，苄基鈦三甲醇鹽，苄基鈦三乙醇鹽，苄基三甲基鈦，苄基三苄基鈦等。

在此等鈦化合物中，如有必要提高苯乙烯系單體部的分子量時，最好係使用醇鹽，取代之環戊二烯基等之具有取代 π 電子系配位基(ligand)之鈦化合物。又，減低分子量時，最好係使用取代環戊二烯基等之具有 π 電子系配位基，鹵素配位基之鈦化合物。

又，由上述通式(V)，(VI)，(VII)或(VIII)所代表之過渡金屬化合物中，銻化合物之具體例，包括有環戊二烯銻三甲醇鹽，五甲基環戊二烯銻三甲醇鹽，環戊二烯三苄基銻，五甲基環戊二烯三苄基銻，雙苄基二氯化銻，二苄基二氯化銻，銻四苄基，三丁氧基氯化銻，三異丙氧基氯化銻。

同樣，鉛化合物之具體例包括有，環戊二烯鉛三甲醇鹽，五甲基環戊二烯鉛三甲醇鹽，環戊二烯苄基鉛，五甲基環戊二烯三苄基鉛，雙苄基二氯化鉛，二苄基二氯化鉛，四苄基鉛，三丁氧基氯化鉛，三異丙氧基氯化鉛。

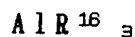
五、發明說明 (21)

等。

又，鈦化合物之具體例，包括有三氯化鈦，三氯化鈦，乙醯醋酸鈦，四氯化鈦，三丁醇鈦，二氯化鈦，雙乙醯醋酸鈦，三乙醯醋酸鈦等。

另一方面，觸媒的其他成份(B)鋁氧烷，其係與特開昭 62-1187708 號公報所揭示者屬於同一種類，詳細如下所述。

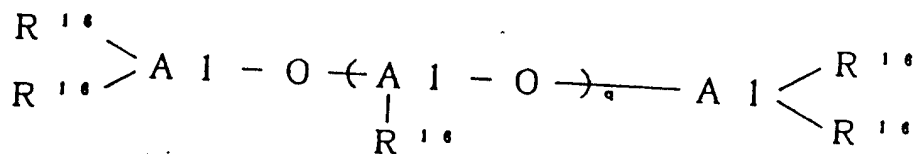
此種觸媒係由各種有機鋁與縮合劑接觸所獲得者。其中，有機鋁化合物，通常係由通式



[式中， R^{16} 係代表 $C_1 - C_{20}$ 之烷基。] 所代表之有機鋁，具體而言，其係包括有三甲基鋁，三乙基鋁，三異丁基鋁等之三烷基鋁，其中以三甲基鋁最具適用。

又，關於縮合劑，典型者包括有水，其他即為可跟上述之三烷基鋁任意進行縮合反應者，例如，硫酸銅五水合物，或各種可吸著無機物或有機物之水。

關於本發明所用觸媒(B)成份之鋁氧烷的代表例，乃為上述通式 AlR^{16}_3 所代表之三烷基鋁與水的接觸生成物，具體言之，其係屬於通式

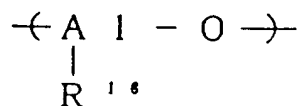


[式中， R^{16} 為 $C_1 - C_8$ 之烷基， q 係表示聚合度，為 0

五、發明說明 (22)

~ 50 之整數。]

所代表之鏈狀烷基鋁氧烷或為由通式



[式中， R^{16} 係同上所述。]

所代表之具有重複單位之環狀烷基鋁氧烷（重複單位數 2~50）等。在此烷鋁氧烷當中以 R^{16} 為甲基之甲基鋁氧烷者最具適用。

一般，三烷基鋁等有機烷基鋁化合物與水的接觸生成物，係與上述之鏈狀烷基鋁氧烷或環狀烷基鋁氧烷一起，將未反應之三烷基鋁，各種縮合生成物之混合物經由複雜會合而成之分子，此為三烷基鋁與縮合劑之水依其接觸條件成為各種生成物。

此時對於鋁化合物與縮合劑之水，其接觸方法並無特別之限定，得由習知方式逐加反應即可。例如，①將有機鋁化合物溶解於有機溶劑，再與水接觸之方法，②於聚合當初添加有機鋁化合物，然後再予加水方法，或為③將含有金屬鹽等結晶水，無機物或有機物之吸著水與有機鋁化合物進行反應之方法。又，該反應係在無機溶劑下進行，宜在溶劑中進行，適宜之溶劑包括有己烷，庚烷，癸烷等之脂肪族烴或為苯，甲苯，二甲苯等之芳香族烴。又，上述之水可含有約 20% 之氨，乙胺等之胺

五、發明說明 (23)

，硫化氫等之硫化合物，亞磷酸酯等之磷化合物等。

關於本發明所用觸媒(B)成份之鋁氧烷(例如烷基鋁氧烷)，在上述之接觸反應後，於使用含水化合物等時，將固體殘渣予以過濾，濾液在常壓下或減壓下於30~200℃之溫度，最好為40~150℃之溫度，以20分鐘~8小時，最好為在30分鐘~5小時之範圍蒸餾溶劑經熱處理者為佳。依該項熱處理而言，所需之溫度可視各種狀況而做適當之釐定，通常宜於在上述範圍內進行。通常，如溫度未達30℃時，則不彰顯有功效，如超過200℃時，烷基鋁氧烷本身容易引起熱分解，故均不宜使用。

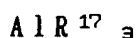
由上述熱處理的處理條件，可獲得無色之固體或液體狀態之反應生成物。依此所獲得之生成物，依其所需由硫化氫溶劑予以溶解或將其稀釋而做為觸媒溶劑使用。

由此種觸媒(B)成份所使用之鋁氧烷，尤其是烷基鋁氧烷之適例，經以質子核磁共振光譜所測定結合有鋁-甲基($Al-CH_3$)，關於甲基質子標誌領域之高磁場成份係在50%以下。亦即，將上述之接觸生成物在室溫下，於甲苯溶劑中測定質子核磁共振(^1H-NMR)光譜時，以 $Al-CH_3$ 為基準之甲基質子標誌，關於四甲基矽烷(TMS)為基準者係在1.0~0.5ppm之範圍。由於TMS之質子標誌(0 ppm)以 $Al-CH_3$ 為準係在甲基質子之測定領域，以 $Al-CH_3$ 為基準之甲基質子標誌，關於TMS基準以甲苯之甲基質子標誌2.35 ppm為基準所測定之高磁場成份(即

五、發明說明 (24)

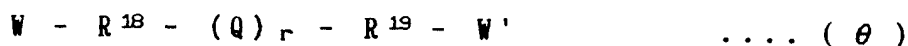
-0.1 ~ -0.5 ppm) 與其他之磁場成份 (即 1.0 ~ -0.1 ppm) 分開時, 該高磁場成份為整體之 50% 以下, 最好為 45 ~ 5% 者做為觸媒之 (B) 成份最具適用。

本發明製造方法所用觸媒, 上述 (A) 過渡金屬化合物與 (B) 鋁氧烷為主成份者, 依其所需亦可添加以其他之觸媒成份, 例如由通式

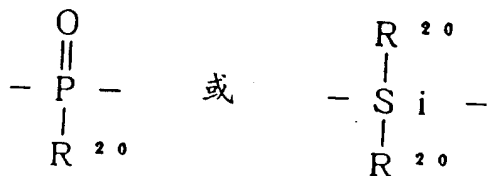
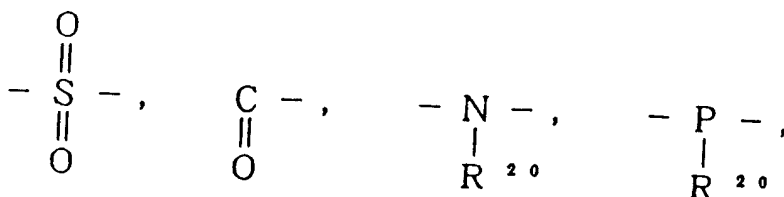
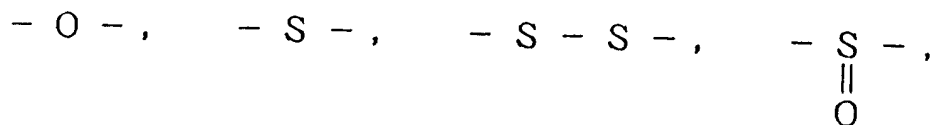


[式中, R^{17} 表示鹵素原子或 $C_1 - C_8$ 之烷基。又具有複數之 R^{17} 可相同或各異。]

所代表之三烷基鋁或其他之有機金屬化合物等。又, 在不損及於立體規則性的範圍內, 可添加以通式



[式中, R^{18} , R^{19} 表示 $C_1 - C_{20}$ 之烴基, $C_7 - C_{30}$ 之取代芳香族烴基或為含有 O, N, S 等雜原子取代基之 $C_8 - C_{40}$ 的取代芳香族烴基, Q 係表示 $C_1 - C_{20}$ 之烴基,



五、發明說明 (ㄅ)

(R^{20} 表示氫或 $C_1 - C_6$ 之烴基。)

W, W' 表示羟基，醛基，羧基， r 為 $1 \sim 5$ 之整數。]

所代表之至少具有二個羟基或醛基，羧基之有機化合物。

由以上通式 (θ) 所代表有機化合物的具體例，例如包括有 2, 2'-羟基-3, 3'-二-第三丁基-5, 5'-二甲基二苯硫化物；2, 2'-羟基-3, 3'-二-第三丁基-5, 5'-二甲基二苯醚。

使用由通式 (θ) 所代表有機化合物時，宜使用過渡金屬化合物之反應物。此時之反應條件為，對過渡金屬化合物中之 1 莫耳金屬原子，該有機化合物則為 $0.1 \sim 10$ 莫耳，其係在溶劑之存在下或不存在下使之反應即可。溶劑可使用甲苯或二甲苯等烴溶劑，THF (四氫呋喃) 等極性溶劑。

在使用該等觸媒時，觸媒中的 (A) 過渡金屬化合物與 (B) 鋁氟烷的比例，各成份之種類，由通式 (III) 所代表苯乙烯系單體原料以及由通式 (IV) 或 (XI) 所代表單體之種類則與其他條件之不同而有異，並無一定之原則可遵循，通常 (B) 成份中的鋁與 (A) 成份中鈦之比率，亦即鋁／鈦 (莫耳比) 為 $1 \sim 10^6$ ，最好為 $10 \sim 10^4$ 。

本發明之方法，其係在上述 (A) 以及 (B) 為主成份觸媒之存在下，聚合由以上通式 (III) 所代表之苯乙烯系單體，並藉由製造苯乙烯系聚合物 (包含寡聚體) 步驟 (

五、發明說明 (76)

聚合步驟)，將此聚合步驟所獲得之苯乙烯系聚合物與上述通式 (IV) 或 (XI) 所代表單體共聚合以製造共聚物為目的之第二階段步驟而達成者。

第一階段之聚合步驟，通式 (III) 之苯乙烯系單體與觸媒之一種成份鋁氧烷之比例，通常係以苯乙烯系單體／鋁氧烷（莫耳比）表示，為 $1 \sim 10^6$ ，最好為 $10 \sim 10^4$ 。又，關於第二階段之共聚合步驟，通式 (III) 之苯乙烯系單體與通式 (IV) 或 (XI) 之單體比例，係可任意選擇達成目的所需之共聚物組成。

更且，第一階段之聚合步驟，對於聚合溫度並無特別限制，惟一般為 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ ，最好係選定在 $10 \sim 70^\circ\text{C}$ 之範圍，至於聚合時間，實質上在生成苯乙烯系聚合物（包含寡聚體）所需之時間以上即可，一般為 5 秒～5 小時，惟最好係適宜地設定在 200 秒～2 小時之範圍。

另一方面，第二階段之共聚合步驟，對於共聚合溫度無有特別限制，通常為 $-100 \sim 120^\circ\text{C}$ ，惟最好係選定在 $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ 之範圍，共聚合時間，即以達成共聚合物組成為目的而有所不同。通常為 5 秒～24 小時，最好係適宜地設定在 100 秒～10 小時範圍之內。

又，調節所製造共聚物之組成，可適宜選定通式 (III) 之苯乙烯系單體與通式 (IV) 或 (XI) 單體的摻混比，以及第一，二階段之（共）聚合溫度，時間等逐加進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

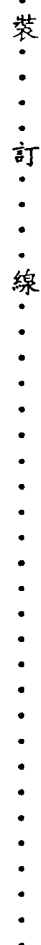
裝訂線

裝訂線

裝訂線

裝訂線

裝訂線



同樣，可跟聚苯乙烯系共聚物相溶化之填充劑，其種類繁多，包括有二氧化鈦，氧化鋯，二氧化矽，氧化鐵，二氧化鋁，氧化錫，礬土，鐵酸鹽等金屬氧化物，銅，鋁，鎳，鐵，錫，鉻，銀，不銹鋼等金屬，碳酸鈣，碳酸鋇等金屬碳酸鹽，雲母，碳黑，滑土，粘土，玻璃粉，玻璃纖維，玻璃珠，玻璃片，鈦白，碳纖維，硼化鈦，硼化鋯，鋇化鋁，矽化鈦，矽化鋁，矽化鉬，矽化鎢，碳化矽，碳化鉻，碳化鈦，碳化鋯，碳化硼，金剛石，氮化硼，氮化矽，氮化鋯，氮化鋰，氮化鈦等各種陶瓷等無機填充劑以及木粉，纖維素，木質素等有機填充劑。

上述填充劑，可依粉末狀，粘狀，薄片狀，絲狀，纖維狀等形態添加於上述苯乙烯系共聚物。此時之組成比例，一般以上述苯乙烯系聚合物和上述樹脂之總計100重量份為計，添加以0.01~200重量份，宜為0.5~100

五、發明說明 (29)

重量份。

該等樹脂以及填充劑之苯乙烯系共聚物之混合方法，包含有各種方法惟並無特別之限定。其混合方式之具體例，包括有以混煉機，班伯里混煉機 (Banbury mixer)，捏和機等混煉機以及單軸，雙軸壓出機加以混合。

其次，就本發明以實施例詳細說明之。

實施例 1

(1) 甲基鋁氧烷之調製

在通入氫氣予以取代之內容積為 500ml 之玻璃製容器中，放置以 200ml 甲苯，17.7 克 (71mmol) 之硫酸銅五水合物以及 24ml (250mmol) 之三甲基鋁，在 40℃ 下反應 8 小時。然後去除固體成份，從獲得之溶液減壓蒸除甲苯，得 6.7 克之接觸生成物。由凝固點下降法測定生成物的分子量為 610。

又，以 $^1\text{H-NMR}$ 所測定高磁場成份，即在室溫下，於甲苯溶液中測定質子核磁共振光譜，以 (Al-CH_3) 結合為準，其甲基質子標誌，關於四甲基矽烷基準經測定係在 1.0 ~ -0.5ppm 之範圍。由於四甲基矽烷的質子標誌 (0 ppm) 結合有 Al-CH_3 且介於四甲基質子為基礎之觀測領域，故關於甲基質子標誌以四甲基矽烷為基準，而以甲苯之甲基質子標誌 2.35ppm 做為基準，分成高磁場成份 (即 -0.1 ~ -0.5ppm) 與其他之磁場成份 (即 1.0 ~ -0.1ppm) 加以測定時，該高磁場成份為整體之 43%。

五、發明說明 (20)

(2) 共聚合物之製造

在氬氛圈下，於經乾燥之 100 ml 反應容器，在室溫下，加入 20 ml 甲苯，2 mmol 之由上述 (1) 項所獲得之甲基鋁氧烷做為觸媒成份，再加入 10 ml 對甲基苯乙烯後，在 50 °C 下靜置 30 分鐘。

於該容器添加 5 微莫耳之 1, 2, 3, 4, 5-五甲基環戊二烯三氧化鈦，開始聚合。

進行 8 分鐘聚合反應後，添加相當於 10 mmol 之丙三基丙烯酸甲酯之甲苯溶液 (2 mol/l)，進行 1 小時之聚合。然後於反應生成物投入甲醇-鹽酸混合液，停止反應經脫灰後，再以甲醇洗淨並乾燥。更且欲去除非晶質聚合物，以甲乙酮進行 8 小時之索格利特萃取 (Soxhlet's extraction)，將不溶份乾燥，得 0.44 克聚合物。此聚合物之極限粘度 $[\eta]$ 為 3.8 dl/g。經 ^{13}C -NMR 加以測定，在 142.8 ppm 處顯示有尖銳峰。蓋此係表示五甲基苯乙烯鏈具有間規構造。又，由紅外線吸收光譜 (IR) 之測定，在 1730cm^{-1} 附近確認有羰基之吸收，並判定依 ^1H -NMR 所求得丙三基丙烯酸甲酯的單位含量為 2.7 mol%。結果如第 1 表所示。

又，間規度以消旋五價物為計係 95% 以上。至於間規度係由 ^{13}C -NMR 求算而得。

實施例 2

在實施例 1 中，除變更第 1 表所示條件以外，仿實施

五、發明說明 (31)

例 1 相同方法製造共聚物，結果如第 1 表所示。

又，以 ^{13}C -NMR 所求算之間規度其消旋五價物係在 94 % 以上。

實施例 3

由實施例 2 所獲得之 0.15g 共聚物使之分散於 10 % 氫氧化鈉水溶液，在沸騰狀態下使之反應 10 小時。

反應終結後，過濾，經水洗後，進行加熱減壓乾燥。此共聚物以 IR 測定，在緣起 $-\text{COOH}$ 之 1720cm^{-1} 附近之吸收強度減低，並確認在新的 1560cm^{-1} 具有 $-\text{COONa}$ 為基準之吸收。由兩者的吸光度比所求得之離子化度為 92 %。結果如第 1 表所示。

又，以 ^{13}C -NMR 所求出之間規度以消旋五價物為計為 94 % 以上。

實施例 4

關於實施例 1，除變更第 1 表所示條件以外，仿實施例 1 相同方法製造共聚物。結果如第 1 表所示。

又，以 ^{13}C -NMR 所求算之間規度其消旋五價物係在 96 % 以上。

實施例 5

關於實施例 1，除使用丙烯酸代替丙三基丙烯酸甲酯外，仿實施例 1 相同方法製造 0.52 克共聚物。

取出 0.15 克共聚物，仿實施例 3 相同方法進行反應。結果，離子化度為 89 %，丙烯酸鈉含量為 2.6 mol %。結

五、發明說明 (32)

果如第 1 表所示。

又，以 ^{13}C -NMR 所求算之間規度其消旋五價物係在 94 % 以上。

實施例 6 ~ 9

關於實施例 1，除改變第 1 表所示之條件以外，仿實施例 1 相同方法製造共聚物。結果如第 1 表所示。

又，以 ^{13}C -NMR 所求算之間規度其消旋五價物係在 95 % 以上。

比較例 1

苯乙烯單獨聚合物之結果如第 1 表所示。又，該些聚合物以 ^{13}C -NMR 所求算之間規度，其各自之消旋五價物係在 98 % 以上。

比較例 2

在氫氛圈下，於 100ml 之乾燥反應容器，在室溫下加入 20ml 甲苯，2mmol 由實施例 (1) 項所獲得之甲基鋁氧烷做為觸媒成份，再加入 10ml 苯乙烯於 50°C 靜置 30 分鐘。

該容器添加以 5 微莫耳之 1, 2, 3, 4, 5-五甲基環戊二烯三氧化鈦，更且添加相當於 10mmol 甲基丙烯酸甲酯的甲苯溶液 (2mol/l)，進行聚合 1 小時。然後將甲醇-鹽酸之混合液投入於反應生成物，停止反應經脫灰後，再用甲醇洗淨，乾燥後得 0.05 克聚合物。此聚合物的極限粘度 $[\eta]$ 為 0.48dl/g。

以 ^{13}C -NMR 測定結果，在 145.1 ppm 處顯示有尖銳峰。

五、發明說明 (33)

此係表示對甲基苯乙烯鏈具有間規構造。又，以 IR 所測定，在 1730 cm^{-1} 附近確認有羰基之吸收，並判定經 $^1\text{H-NMR}$ 所求算之甲基丙烯酸甲酯單位含量為 2.0 mol%。結果如第 1 表所示。

此聚合物以 $^{13}\text{C-NMR}$ 所求算之間規度，各自之消旋五價物係在 95% 以上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (34)

第 1 表

	苯乙烯系單體	雜原子系 不飽和烴	苯乙烯聚 合時間 (分)
實施例 1	對甲基苯乙烯	丙三基丙烯酸甲酯	6
實施例 2	對甲基苯乙烯	10-十一烯酸	6
實施例 3	對甲基苯乙烯	10-十一烯酸鈉	6
實施例 4	對甲基苯乙烯	甲基丙烯酸-3-三甲氧甲 矽烷基丙酸酯	6
實施例 5	對甲基苯乙烯	丙烯酸鈉	6
實施例 6	"	二乙胺基乙基丙烯酸甲酯	6
實施例 7	苯乙烯	丙三基丙烯酸甲酯	8
實施例 8	苯乙烯	10-十一烯酸	8
實施例 9	苯乙烯	二乙胺基乙基丙烯酸甲酯	8
比較例 1	苯乙烯	—	30
比較例 2	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	30

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝·····訂·····線·····

五、發明說明 (25)

第 1 表 (續 ①)

	萃 取 溶 劑	收 量 (g)	雜 原 子 系 不 飽 和 煙 含 量 (莫 耳 %)
實 施 例 1	甲 乙 酮	0.44	2.7
實 施 例 2	甲 乙 酮	0.35	3.0
實 施 例 3	—	—	2.5
實 施 例 4	甲 乙 酮	0.56	4.0
實 施 例 5	—	—	2.6
實 施 例 6	甲 乙 酮	0.55	6.0
實 施 例 7	氯 乙 烯	0.50	3.5
實 施 例 8	氯 乙 烯	0.17	4.0
實 施 例 9	氯 乙 烯	0.52	4.0
比 較 例 1	甲 乙 酮	1.6	—
比 較 例 2	—	0.05	2.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (36)

第 1 表 (續 ②)

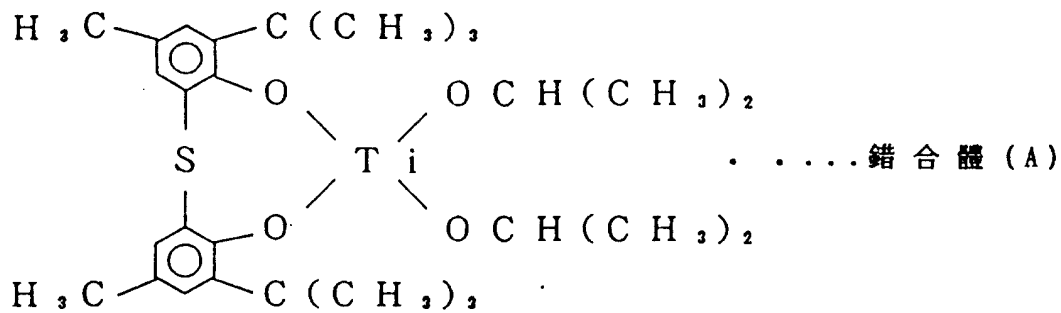
	融 點 (°C)	[η] (dl/g)	$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm)	接 著 強 度 (kg/15x15mm)
實 施 例 1	—	3.8	142.4	15.0
實 施 例 2	—	3.0	142.4	13.5
實 施 例 3	—	2.0	142.4	13.0
實 施 例 4	—	3.5	142.4	6.9
實 施 例 5	—	2.6	142.4	9.5
實 施 例 6	—	2.6	142.4	11.0
實 施 例 7	271	3.8	145.2	14.8
實 施 例 8	268	3.6	145.2	11.8
實 施 例 9	269	3.7	145.2	13.0
比 較 例 1	269	3.6	145.2	~ 0
比 較 例 2	267	0.48	145.1	3.2

實 施 例 10

(1) 鈦觸媒成份之合成

依照 polymer preprints, Japan vol. 36, 1415
(1987)所記載之方法，合成下式之錯合體(A),做為甲苯溶
液 (10mmol/l)。

五、發明說明 (37)



(2) 關於實施例 1 (2)，除使用上述錯合體 [A] 做為鈦觸媒成份外，仿實施例 1 (2) 之相同方法製造共聚物。結果如第 2 表所示。

又，以 ^{13}C -NMR 所求算之間規度其消旋五價物係在 93 % 以上。

實施例 11 及 12

除以四乙氧鈦或四氯化鈦做為鈦觸媒成份以外，仿實施例 10 (2) 相同方法製造共聚物。結果如第 2 表所示。

又，以 ^{13}C -NMR 所求算之間規度其消旋五價物係在 94 % 以上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (38)

第 2 表

	鈦觸媒	苯乙烯 聚合時間 (分)	收量 (g)	丙三基甲基 丙烯酸酯 含量 (莫耳%)
實施例 10	錯合體 (A)	30	0.40	2.5
實施例 11	四乙氧鈦	30	0.12	3.6
實施例 12	TiCl ₄	30	0.40	3.2

第 2 表 (續)

	融點 (°C)	[η] (dl/g)	¹³ C-NMR (ppm)	接著強度 (kg/15x15mm)
實施例 10	270	2.2	145.2	14.2
實施例 11	270	1.2	145.2	15.1
實施例 12	269	1.3	145.2	13.1

實施例 13

(1) 甲基鋁氧烷

使用實施例 1 所調製者。

(2) 製造共聚物

五、發明說明 (39)

在氬氛圍下，於100毫升之乾燥反應容器，在室溫下，加入20ml甲苯，2ml之上述(1)所得甲基鋁氧烷做為觸媒成份，再添加10ml苯乙烯後於50℃下靜置30分鐘。

此容器添加以5mmol之1, 2, 3, 4, 5-五甲基環戊二烯三氧化鈦，開始聚合。

進行8分鐘之聚合反應後，添加相當於10mmol之馬來酸酐之甲苯溶液(2 mmol/L)，進行聚合1小時。然後於反應生成物投入甲醇-鹽酸混合液，停止反應脫灰後，再用甲醇予以洗淨並乾燥。更且欲去除非晶質聚合物，用甲乙酮進行8小時之索格利特萃取，將不溶份乾燥，得0.39克聚合物。

此聚合物的極限粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g。由差示掃描熱量(DSC)所測定求得之熔點(T_m)為269℃，以 ^{13}C -NMR測定在145.2ppm顯示有尖銳峰，如此乃表示苯乙烯鏈為間規構造。

又，經紅外線吸收光譜(IR)，在 1730cm^{-1} 附近確認有羰基的吸收，並判定以 ^1H -NMR所求得之馬來酸酐單位含量為1.4mol%。所得結果如第3表所示。

實施例14~17

使用第3表所示雜原子系不飽和烴，依第3表所示反應條件實施共聚合反應。所得結果如第3表所示。

五、發明說明 (4c)

第 3 表

	雜原子系不飽和 烴	苯乙烯聚 合時間 (分)	萃取溶劑	收量 (g)
實施例 13	馬來酸酐	8	MEK* 1	0.39
實施例 14	馬來酸二乙酯	8	MEK	0.46
實施例 15	馬來酸二正辛酯	7.5	MEK	0.37
實施例 16	衣康酸二甲酯	7.5	MEK	0.35
實施例 17	富馬酸二乙酯	8	氯乙烯	0.17

* 1: 甲乙酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (41)

第 3 表 (續)

	雜原子含 量 * 2 (mol%)	融點 (°C)	[η] (dl/g)	¹³ C-NMR (ppm)	間規度 * 3
實施例 13	1.4	269	2.8	145.2	96
實施例 14	1.1	269	2.9	145.2	97
實施例 15	0.7	268	3.1	145.2	97
實施例 16	0.7	267	2.7	145.2	97
實施例 17	1.3	271	3.0	145.2	97

* 2: 雜原子系不飽和烴

* 3: 消旋五價物

實施例 18

將 0.15 克由實施例 13 所獲得之共聚物，6.7 克氫氧化鈉，50 ml 甲醇，3 ml 純水充分混合，在沸點下反應 20 小時，進行加水分解，離子化而獲得分散液。取出該分散液的一部分，經過濾後，接觸於過剩之鹽酸水溶液，水洗後乾燥。

此共聚物的 IR，得由緣起 -COOH 之 $1720 \sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ 之吸收而確認。據此可確知所得共聚物為苯乙烯馬來酸酐共聚物。又過濾殘餘之分散液後，用充足水加以洗淨並

五、發明說明 (42)

乾燥。此共聚物的紅外線吸收光譜可藉由起因於 -COONa 之 1560cm^{-1} 之吸收而確認。據此可知所獲得之共聚物為苯乙烯馬來酸酐鈉鹽之共聚物。

實施例 19

將實施例 16 以及實施例 17 所獲得之共聚物，由實施例 18 所示之反應條件進行加水分解及離子化。結果，各自獲得苯乙烯衣康酸共聚物 (IR: -COOH , 1720cm^{-1})，苯乙烯衣康酸鈉共聚物 (IR: -COONa , 1560cm^{-1}) (以上為由實施例 16 所獲得之共聚物) 以及苯乙烯富馬酸共聚物 (IR: -COOH , 1720cm^{-1})，苯乙烯富馬酸鈉共聚物 (IR: -COONa , 1560cm^{-1}) (以上係由實施例 17 所獲得之共聚物)。

實施例 20

(1) 鈦觸媒成份

使用由實施例 10 合成之觸媒。

(2) 共聚物之製造

除使用實施例 10(1) 之錯合體 (A) 做為觸媒成份外，仿實施例 13(2) 相同方法製造共聚物。所得結果如第 4 表所示。

實施例 21 ~ 22

除使用四乙氧基鈦 (實施例 21)，四氯化鈦 (實施例 22) 做為鈦觸媒成份以外，仿實施例 20(2) 相同方法製造共聚物。所得結果如第 4 表所示。

五、發明說明 (43)

第 4 表

	鈦觸媒	苯乙烯 聚合時間 (分)	收量 (g)	馬來酸酐 含有量 (莫耳 %)
實施例 20	錯合體 (A)	30	0.36	1.6
實施例 21	TET	30	0.10	2.1
實施例 22	TiCl ₄	30	0.42	1.8

TET: 四乙氧基鈦

第 4 表 (續)

	融點 (°C)	[η] (dl/g)	¹³ C-NMR (ppm)	間規度 * %
實施例 20	269	2.2	145.2	95
實施例 21	269	3.2	145.2	97
實施例 22	270	1.7	145.2	96

* 1: 消旋五價物

實施例 23

(1) 對甲基苯乙烯與馬來酸酐之共聚物的製造

- 46 -

五、發明說明 (45)

圖 1 係表示上述空心聚合物〔實施例 23(1) 所獲得之共聚物〕，試樣 A，B 之 ^{13}C -NMR 圖表。圖 2 係表示上述空心聚合物，試樣 A，B 以及間規聚對甲基苯乙烯（比較用）之 IR 圖表。圖 3 係表示，上述空心聚合物，試樣 A，B 之透膠層析術 (gel permeation chromatography) 所形成之分子量分佈圖表。由圖 1 所示之對甲基鍵，顯示有高度之間規構造，由圖 2 可知在 1720cm^{-1} 附近具有馬來酸單位之吸收，從圖 3 確認所濾別之試樣 A，B 比較空心聚合物其分子量之分佈較為狹小，從以上結果所獲得之聚合物可確知其係屬於一種共聚物。

第 5 表

分段洗提	收量 (g)	Mw	Mw/Mn	馬來酸含有 量 (莫耳 %)
樣品 A	0.081	223000	1.7	0.8
樣品 B	0.070	874000	1.9	1.5
空心聚合物	-	5620000	34.0	0.7

實施例 24

(1) 製造馬來酸酐-苯乙烯分段共聚體

於 4 公升之不銹鋼製熱壓器，經乾燥後，投入以 630 ml 甲苯，1.20 苯乙烯，24ml 三異丁基鋁，24ml 之由實

五、發明說明 (46)

施例 1 所調製而成之甲基鋁氧烷，在 70℃ 下攪拌 30 分鐘。再投入 120 μ mol 之 1, 2, 3, 4, 5-五甲基環戊二烯甲氧基鈦，開始聚合。經 50 分鐘後，再添加 360 ml (相當於 260 mmol) 馬來酸酐的甲苯溶液，繼續聚合 60 分鐘。聚合終結後，從熱壓器回收聚合物，以鹽酸-甲醇的混合溶液脫灰後，用甲醇洗淨精製聚合物，乾燥後得 570 克共聚物。

就該共聚物加以分析結果，依 IR 測定即在起因於馬來酸酐單位之 1780 cm^{-1} 處具有吸收帶，又依 $^1\text{H-NMR}$ 所求算馬來酸酐含有量為 1.5 莫耳 %。且由 $^{13}\text{C-NMR}$ 解析結果，在 145.2 ppm 確認有 C_1 碳之吸收，又熱分析結果顯示有 269.5℃ 之熔點。據此可判定上述共聚物係屬間規聚苯乙烯分段共聚物。又，此共聚物之間規度以消旋五價物計乃為 97%。此共聚物之 $[\eta]$ 為 2.3 dl/g。

(2) 組成物之製造

在內容量為 100 ml 之由東洋精機公司所製造之實驗室用鼓風研磨機，依第 6 表所示比例將上述共聚物 (馬來酸酐-苯乙烯分段共聚物) 與各種樹脂，在 280℃ 下以 50 回轉溶融混煉 8 分鐘。

所獲得混煉組成物的破斷面經由電子顯微鏡放大成照片做為比較例 A, B, C。(參照第 11~16 圖)。又，比較例 A, B, C，其中除不添加馬來酸酐以外與實施例 24(1) 相同方法所製造之間規聚苯乙烯 (SPS)，使用做

五、發明說明 (47)

為仿上述實施例 24(2) 以及第 6 表所示混煉條件所製造之組成物。

依照此等放大照片，無論為何種情形上述馬來酸酐-苯乙烯分段共聚物，與 SPS 比較其混合狀態極為良好。又，在第 7 表顯示有組成物的結晶化度以及分散粒子徑。

比較例 3

(1) 共聚物之製造

除以 N-苯基馬來醯亞胺代替馬來酸酐以外，仿實施例 24 (1) 相同方法製造共聚物。所得共聚物之收量為 520 克。又，經由基根聚合所合成之聚 (N-苯基馬來醯亞胺)，如改變其與間規聚苯乙烯之混合比所做成之檢量線 (關於 1704cm^{-1} 與 1605cm^{-1} 之吸光度比) 所求算 N-苯基馬來醯亞胺含量為 1.9 莫耳 %。更且，經 ^{13}C -NMR 解析結果，在 145.2ppm 確認有 C_1 碳素之尖銳吸收。據此可判明上述共聚物，其苯乙烯鏈為間規構造。

(2) 組成物之製造

將比較例 3 (1) 所得之 42g 共聚物與耐倫 6.6 [2020B, 宇部興產公司產製] 42g 仿實施例 24(2) 相同方法予以溶融混煉。

所獲得之組成物，其表面肌理極為粗糙，而容易脆裂。所得混煉組成物的破斷面經電子顯微鏡所做之放大照片係如圖 5 所示。

五、發明說明 (48)

依照該等放大照片，上述馬來酸酐-苯乙烯分段共聚物，如與SPS比較，其混合狀態仍然極為良好。又，在第7表顯示有組成物之結晶化度以及分散粒子徑。

第 6 表

	組 成 物				
	SPS-MAn (g)	SPS (g)	樹 脂		玻 璃 纖 維 (g)
			種 類	量 (g)	
實施例 24A	42	-	耐倫 6,6	42	-
實施例 24B	42	-	PET	42	-
實施例 24C	51	-	耐倫 6,6	17	17
比較例 A	-	42	耐倫 6,6	42	-
比較例 B	-	42	PET	42	-
比較例 C	-	51	耐倫 6,6	17	17

SPS-MAn：馬來酸酐-苯乙烯分段共聚物

耐倫 6,6：2020B，宇部興產公司產製

PET：MA-560-R，三菱麗陽公司產製

玻璃纖維：切開之絞股線，日東紡公司產製

五、發明說明 (49)

第 7 表

	結 晶 化 度 (J/g)* ¹	分 散 相 之 大 小 (μ)* ²
實 施 例 24A	25.6	均 一 相
實 施 例 24B	28.7* ³	均 一 相
實 施 例 24C	28.6	均 一 相
比 較 例 A	27.2	15 ~ 50
比 較 例 B	28.6	3 ~ 30
比 較 例 C	28.8* ³	1 ~ 20
比 較 例 3	23.2	10 ~ 40

* 1: 由差示掃描熱量計在第二次加熱時所算出之熔解峰

* 2: 由電子顯微鏡照片加以判定

* 3: 去除玻璃纖維後樹脂矩陣之數值

又，關於表中所列共聚物之熔點，極限粘度，IR，NMR，GPC測定，係由以下條件加以測定。

[熔 點]

裝置：精工-電子製DSC-200型差示掃描熱量計

測定條件：①在300℃保持5分鐘，②每分鐘冷卻7℃及

五、發明說明 (5c)

至 30℃ 為止 (首次清理) , ③ 在 30℃ 保持 5 分鐘 , ④ 每分鐘升溫 20℃ 及至 300℃ 為止 (第二次加熱) 在第二次加熱時求出熔點。

〔極限粘度之測定〕

裝置：離合社所產製之自動粘度測定裝置

於 1, 2, 4-三氯苯中，在 135℃ 下加以測定。

〔接著強度之測定〕

使用二張 15mm 寬度之鋁板 (厚度 50 μ) , 分別夾合以共聚物或單獨共聚物各 40mg。

在 340℃ 下熔解 2 小時後，以 10kg/cm² 之壓力進行壓合 2 分鐘，由該方法作成之試驗片以 2 cm/min 的拉引速度測定接著強度。

〔紅外線吸收光譜 (IR)〕

依 KBr 方法測定。

〔¹H-NMR〕

以 1, 2, 4-三氯苯 / 重氫化氯仿溶劑系 (容積比 50 / 50) 逐加測定

〔¹³C-NMR〕

以 1, 2, 4-三氯苯 / 重氫化氯仿溶劑系 (容積比 50 / 50) 逐加測定。

〔GPC 測定〕

裝置：渥大滋 ALS / GPC

在室溫下，使用氯仿溶劑逐加測定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (51)

如上所述，本發明之苯乙烯系共聚物，除具有高度間規構造外，尚保持有耐熱性，耐藥品性等，其相溶性，接著性，濡濕性亦可獲得顯著改善，不但不損及其結晶性，而且與其他樹脂亦具有相溶性。

是以，本發明之苯乙烯系共聚物，容易與玻璃纖維，黏土，金屬等複合化，極有可能展開間規構造之苯乙烯基樹脂複合材料之應用。又，除具有成形物的良好加工性外，亦可利用做為成形材料，並可與其他成形材料摻混有效提高該材料之物性而做廣泛之利用。

因此，本發明之苯乙烯系共聚物，可做為各種構造質材，相溶化劑使用。並可期待有效利用一種具有優異耐熱性，機械強度之複合材料之素材。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

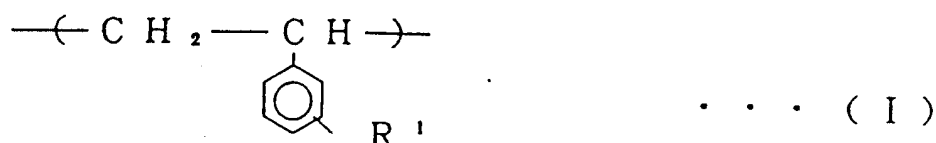
裝
訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

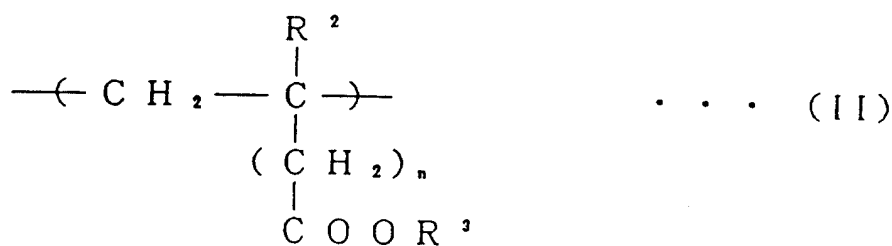
苯乙烯系共聚物及其製法（一）

揭示一種具有高度間規構造，同時與其他樹脂具有接著性，相溶性之苯乙烯系共聚物及其製法。

亦即，以通式（I）



所代表之至少一種構造單位（I）以及以通式（II）



所代表之構造單位（II），或由通式（IX）



（式中之各取代基係如說明書所記載）

所代表之構造單位（IX），且構造單位（II）或（IX）

附註：本案已向 日本 國（地區）申請專利、申請日期：

1990.11.21.
1991.3.27.

案號：

2-314327
3-89509

四、中文發明摘要（發明之名稱：_____）

係含有 1~8 莫耳 %，同時在 135 ℃ 之 1, 2, 4-三氯苯中所測定之極限粘度為 1~5 dl/g，其特徵為：將衍生自構造單位（I）之苯乙烯系單體在由鈦化合物及鋁氯烷所形成之觸媒之存在下予以聚合，在實質上生成苯乙烯系聚合物之後，添加衍生自構造單位（II）之單體繼續進行共聚合反應而製得構造單位（I）之鏈，其立體規則性為高度間規構造之苯乙烯系共聚物及其製法。

英文發明摘要（發明之名稱：_____）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

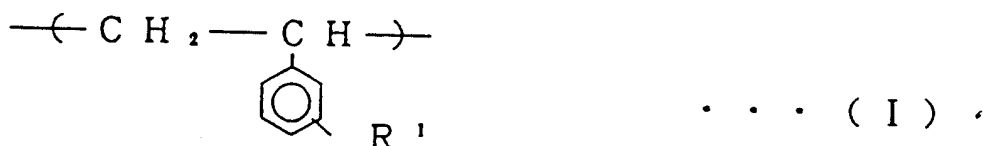
附註：本案已向

國（地區）申請專利、申請日期：

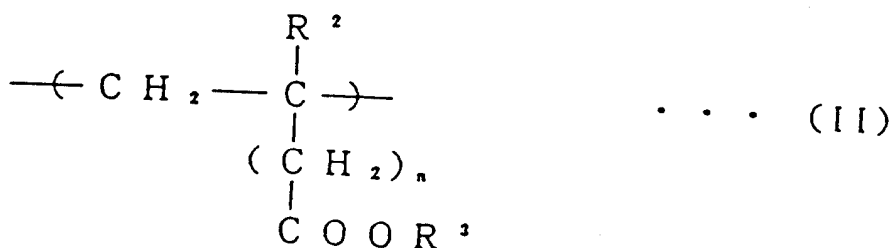
案號：

四、英文發明摘要 (發明之名稱: STYRENE-BASED COPOLYMERS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (1))

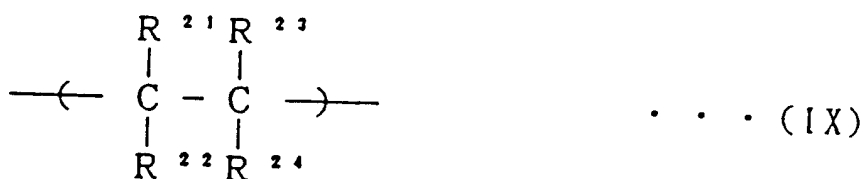
Disclosed a styrene-based copolymers having a highly syndiotactic structure, which comprises at least one structural unit (I) represented by the general formula (I)



and a structural unit (II) represented by the general formula (II)



or a structural unit (IX) represented by the general formula (IX)



(wherein all the symbols are as defined in the specification) which are containing 1 ~ 8 mol% of the structural unit (II) or (IX), having an intrinsic viscosity of 1 ~ 5 dl/g at 135°C in 1,2,4-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、英文發明摘要（發明之名稱：

)

trichlorobenzene, and characterized in that polymerizing the styrenic monomer derived from the structural unit (I) in the presence of a catalyst composed of a titanium compound and aluminoxane, adding the monomer derived from the structural unit (II) or (IX) after substantially forming styrenic polymer and continuously carrying out the copolymerization, to obtain the chain of the above structural unit (I) the stereoregularity is highly syndiotactic. Theses styrene-based copolymers are much superior to adhesion and compatibility.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

錄

附註：本案已向

國（地區）申請專利、申請日期：

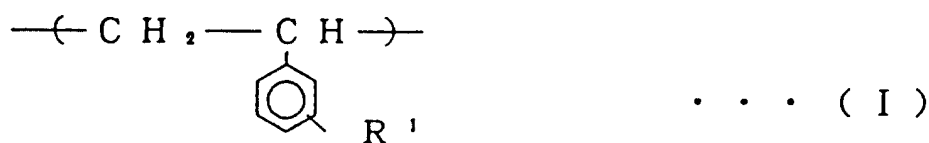
案號：

六、申請專利範圍

第 80109150 號「苯乙烯系共聚物及其製法 (一)」專利案

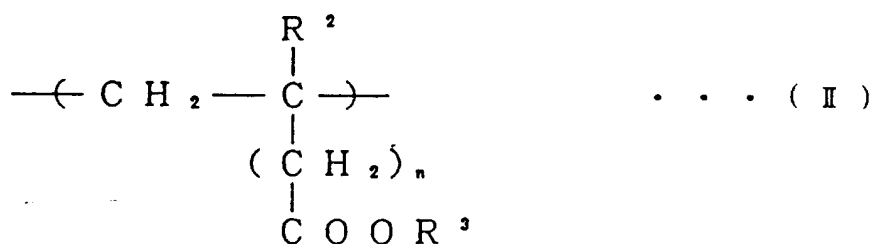
(82 年 6 月 30 日修正)

1. 一種苯乙烯系共聚物，其係具有由通式 (I)



[式中， R^1 表示氫或甲基]

所代表之至少一種構造單位 (I) 以及由通式 (II)



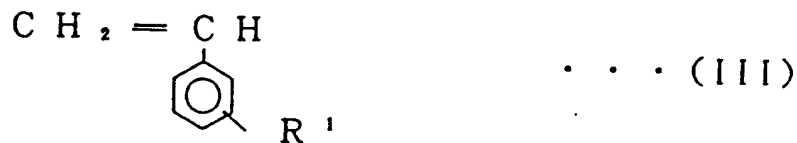
[式中， R^2 代表氫或甲基， n 為 0~8 之整數， R^3 表示縮水甘油基、二乙胺基、三甲氧甲矽烷基及具有選自週期表第 I 族金屬之一種以上之取代基或氫，但 R^3 為氫時， n 即為 1~8 之整數，]

所代表之構造單位 (II)，且構造單位 (II) 含有 1~8 莫耳%，在 135℃ 之 1, 2, 4-三氯苯中所測定之極限粘度為 1~5 dl/g，其特徵為：將衍生自構造單位 (I) 之苯乙烯系單體在由鈦化合物及鋁氧烷所形成之觸媒之存在下予以聚合，在實質上生成苯乙烯系聚合物之後，添加衍生自構造單位 (II) 之單體

六、申請專利範圍

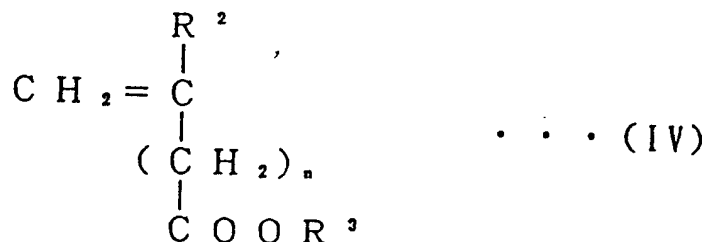
繼續進行共聚合反應而製得構造單位(I)之鏈的立體規則性係具有高度之間規構造者。

2. 一種如申請專利範圍第1項苯乙烯系共聚物之製法，其特徵係由通式(III)



[式中， R^1 係同上所述，]

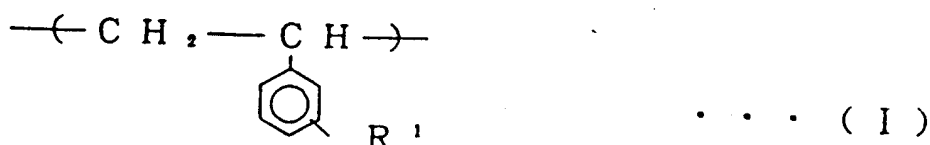
所代表之苯乙烯系單體，在由鈦金屬化合物與鋁氧烷所形成觸媒之存在下加以聚合，實質上於生成聚合物後，添加由通式(IV)



[式中， R^2 ， R^3 以及 n 係同上所述，]

所代表之單體，並繼續進行共聚合反應。

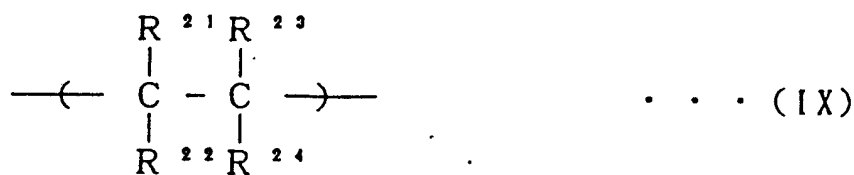
3. 一種苯乙烯系共聚物，其係具有由通式(I)



六、申請專利範圍

[式中， R^1 係同上所述，]

所代表之至少一種構造單位 (I) 以及由通式 (IX)

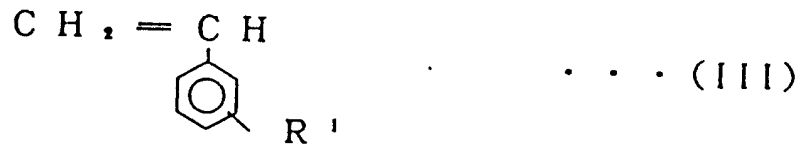


[式中， $R^{21} \sim R^{24}$ 之二個為 $-(CH_2)_n-COOR$ (R 為氫原子、週期表第 I 族之金屬、 $C_1 - 8$ 之烷基， n 為 0 或 1 之整數，) 所代表之取代基，其他則為氫，或含有 $C_1 - 4$ 烷基之三烷氧基甲矽烷基]，

所代表之構造單位 (IX)，且上述構造單位 (IX) 含有 0.5 ~ 2 莫耳 %，並在 135℃ 之 1, 2, 4-三氯苯中所測定之極限粘度為 2 ~ 4 dl/g，其特徵為：將衍生自構造單位 (I) 之苯乙烯系單體在由鈦化合物與鋁氧烷所形成觸媒之存在下予以聚合，在實質上生成苯乙烯系聚合物之後，添加衍生自通式 (IX) 構造單位之單體，繼續進行共聚合反應而製得構造單位 (I) 之鏈的立體規則性為具有高度之間規構造者。

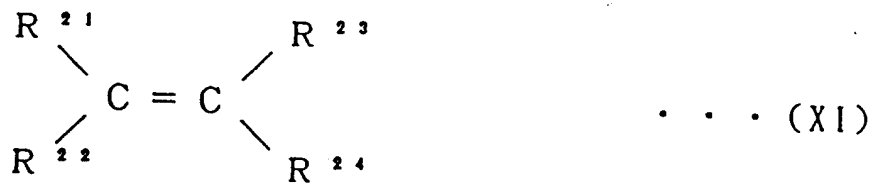
4. 一種如申請專利範圍第 3 項之苯乙烯系共聚物之製法，其特徵係：以通式 (III)

六、申請專利範圍



[式中， R^1 係同上所述，]

所代表之苯乙烯系單體，在以鈦金屬化合物與鋁氧烷所組成觸媒之存在下聚合，於實質上生成聚合物後，再添加由通式 (XI)



[式中， $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ 係同上所述]

所代表之單體，並繼續進行共聚合反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線