

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96113.511

※申請日期：96.24.17

※IPC 分類：C08F 217/12 (2006.01)  
217/08 (2006.01)  
2100 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

$\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法及使用該 $\alpha$ -甲基苯乙烯之耐熱性苯乙烯系共聚物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 岡田 祐二

OKADA, YUJI

2. 江原 賢司

EBARA, KENJI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年04月17日；特願2006-113271
2. 日本；2006年04月18日；特願2006-114013
3. 日本；2006年05月24日；特願2006-143707

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種獲得作為聚合用單體之高純度 $\alpha$ -甲基苯乙烯之方法。詳細而言，本發明係關於一種藉由於鹼性物質存在下進行反應以除去 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含的微量醛、酮等極性物質，無須複雜步驟即可有效進行除去，且將 $\alpha$ -甲基苯乙烯純化至高純度之方法。進而，本發明係關於一種可利用該單體而獲得之著色較少且耐熱性、耐候性、熔融安定性、成形性、強度、剛性優異之苯乙烯系共聚物。

### 【先前技術】

苯乙烯系樹脂不僅透明性、剛性、尺寸安定性等材料性能優異，而且可對其進行射出成形、展延薄片、薄膜、發泡薄膜、發泡板、吹塑成形等各種成形加工，進而多數苯乙烯系樹脂可藉由利用自由基聚合法之塊狀聚合以及使用高單體濃度的溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合而大量且廉價地製造，故而苯乙烯系樹脂被應用於非常多樣之用途中。

作為苯乙烯系樹脂之具有代表性者，有聚苯乙烯(GPPS)、苯乙烯/丙烯腈(AS)、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯(MS)、苯乙烯/甲基丙烯酸(SMAA)、苯乙烯/順丁烯二酸酐(SMA)等，其中苯乙烯之均聚物(聚苯乙烯，GPPS)係最通用之樹脂。

聚苯乙烯具有許多優異性能而且價格低廉，故而其利用

價值較高，目前應用於各種各樣之用途，若具體敘述其主要用途，則如下：

(包裝用途)

便當容器(發泡薄片：PSP)、速食麵容器(發泡薄片：PSP)、透明杯、湯匙、餐叉、蔬菜包裝薄膜(雙軸展延薄膜)、信封口

(家電OA(辦公自動化)用途)

電視、空調、OA機器之外殼，冰箱之托盤，磁帶/MD(minidisc，小型磁碟)/MO(magneto optical disk，磁光碟)之外殼

(日用雜貨品)

玩具、文具用品

(建材用途)

絕熱材(發泡板)、榻榻米(發泡板)。

然而，存在即使具有該樹脂性能亦無法滿足要求之用途，例如有因耐熱性不足而無法加以利用之用途。具體而言，GPPS之耐熱性約為 $100^{\circ}\text{C}$ (玻璃轉移溫度)，因此於為進行煮沸消毒而與經加熱的水蒸氣接觸之用途、需要微波加熱之食品包裝用途、易曝露於夏季高溫環境下之車輛搭載用成形品用途等中之任一用途均存在引起成形品變形之危險，因此無法放心使用。

提高聚苯乙烯耐熱性之方法之一，係使含有極性官能基的單體與苯乙烯共聚合之方法。例如，有苯乙烯與甲基丙烯酸之共聚物(SMAA)、苯乙烯與順丁烯二酸酐之共聚物

(SMA)、苯乙烯與馬來醯亞胺之共聚物等；可藉由控制含有極性官能基之單體之共聚合組成量，而任意地變更樹脂耐熱性。例如，耐熱苯乙烯系樹脂之具有代表性的SMAA之Vicat耐熱溫度為105~125°C。然而，若將含有極性官能基之共聚物曝露於高溫下，則因極性基的副反應而引起高分子鏈產生交聯反應，其結果造成凝膠狀物質之生成，因高黏度化而造成成形加工性降低，就品質及生產性之觀點而言並不被使用者充分接受。

又，所謂於高溫熔融滯留下易引起交聯反應，係指於成形加工時高分子量體易產生變性；此意味著難以將樹脂回收、再使用。例如，於獲得射出成形品時，會產生澆口或流道部，又，於由雙軸展延薄膜或發泡薄膜獲得成形品時，會產生成形品以外之邊緣料(骨架)。通常是將該等進行粉碎或切斷後，再部分地混入原始顆粒中加以再利用，或者部分地混入聚苯乙烯等通用樹脂中加以再利用。

然而，存在以下問題：若於熔融加工時因高分子量體的交聯等而造成樹脂流動特性改變，則變得難以進行再利用，於作為將循環材料加入原始顆粒中之利用方面有限制。進而，一般而言含極性官能基之共聚物與聚苯乙烯之間的相容性差，即使已進行熔融混合亦不僅導致機械物性降低而且失去透明性，因而無法作為通用聚苯乙烯之循環材料而加以利用。

近年來，樹脂之有效利用化受到重視，有各種循環法成立且得以施行。樹脂可循環、重做、再使用，逐漸成為今

後樹脂市場不可或缺之需求。今後開發之樹脂材料，必須是即使經過多次熔融加工亦幾乎不會因高分子鏈斷裂而導致分子量降低或單體產生、且可有效地加以再利用之樹脂。因此，業者期望開發出熔融穩定性高於目前的苯乙烯系共聚物之樹脂材料。

目前的耐熱性苯乙烯系樹脂之另一問題為：成形時之加工條件範圍較窄。共聚物之耐熱性提高，即與高分子鏈之流動起始溫度提高為同義。因此，若欲於成形加工時獲得與聚苯乙烯相同的流動特性，則必須與耐熱性提高相同程度地提高加工溫度。但是，含極性官能基之苯乙烯系共聚物之分解起始溫度，並不與耐熱性有相應程度的提高。因此，存在成形加工溫度範圍變狹，其結果導致生產性、品質降低。

亦存在使用不含極性官能基的單體而提高苯乙烯系樹脂之耐熱性的方法。例如，已知有，苯乙烯與 $\alpha$ -甲基苯乙烯之共聚物，其玻璃轉移溫度會隨著 $\alpha$ -甲基苯乙烯的含量上升而上升(例如，參照非專利文獻1)。

但是， $\alpha$ -甲基苯乙烯，於使用作為工業製法代表例之自由基溶液聚合法嘗試使苯乙烯與 $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚合之情形時，存在如下之諸多問題：

- 1)  $\alpha$ -甲基苯乙烯之高限溫度(Ceiling temperature)約為 $60^{\circ}\text{C}$ ，較低，難以進行高分子量化；
- 2)  $\alpha$ -甲基苯乙烯於共聚物中之含量存在界限，無法獲得目標耐熱性；

3) 熔融時之熱穩定性較差，且於某些成形加工條件下共聚物產生熱分解，易於導致產生單體成分，從而引起分子量降低；

故而尚無工業上利用之例。

另一方面，因可使用丁基鋰起始劑進行活性陰離子聚合，故亦可藉由使苯乙烯與 $\alpha$ -甲基苯乙烯的共聚物進行活性陰離子聚合而製造 $\alpha$ -甲基苯乙烯(例如，參照專利文獻1)。

因此，提出有藉由使用完全混合型聚合反應器且利用連續活性聚合法進行活性陰離子聚合，而解決自由基溶液聚合法中之問題之方法(例如，參照專利文獻2)。該方法之特徵在於，其係使用活性聚合反應系統內存在的 $\alpha$ -甲基苯乙烯單體、苯乙烯單體、活性共聚物之濃度常為固定之各種連續式完全混合型反應器而進行聚合之方法，具有下述效果：

- 1) 因採用活性聚合法，故可實現高分子量化；
- 2) 因可保持反應系統內之濃度為固定，故可控制 $\alpha$ -甲基苯乙烯於共聚物中之含量；
- 3) 因採用陰離子聚合法故共聚物的主鏈中不存在頭-頭鍵結或尾-尾鍵結等不穩定鍵，因而熔融時之熱穩定性提高。

但是，一般而言，活性陰離子聚合，係易於受原料中所含雜質的影響之聚合法。特別是，已知活性陰離子易與水、醛、酮、醇等極性物質起反應。若陰離子聚合反應系

統內存在極性物質即使為微量，亦會產生以下問題：因活性陰離子與極性物質反應形成穩定之鍵，故聚合停止。因此，於進行活性陰離子聚合時，必須減少原料中的極性物質，且盡可能抑制極性物質混入反應系統內。

又，存在上述極性物質或活性陰離子與極性物質的反應物於聚合過程中產生變性且生成著色物質之可能性。於此情形時，會產生聚合物著色或聚合物物性降低等，故而不好。就此方面而言，亦較好的是盡可能除去原料系中之極性物質。

然而， $\alpha$ -甲基苯乙烯之工業製造方法中，異丙苯法酚製程係通常之方法。異丙苯法酚製程包含下述步驟：將藉由氧化原料異丙苯而獲得之氫過氧化異丙苯濃縮至80~85%，繼而酸分解成酚及丙酮，然後進行中和清洗。繼而，藉由蒸餾，由所獲得之粗製酚(其中包含丙酮、水、異丙苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、酚等)製造純化酚，同時分別將丙酮及 $\alpha$ -甲基苯乙烯分別分離後加以回收(例如，參照專利文獻3、4)。

然而，於欲藉由上述方法，與製造純化酚的同時將丙酮及 $\alpha$ -甲基苯乙烯分別進行分離且回收之情形時，存在如下各種問題。即，於製造酚時所副產之醛或酮等極性物質中，存在與 $\alpha$ -甲基苯乙烯的沸點接近而難以利用通常之蒸餾方法進行分離者。若僅進行蒸餾純化，則極性物質會作為雜質而混入產品 $\alpha$ -甲基苯乙烯中。

又，為除去包含極性物質之雜質，而使用下述方法：於

蒸餾前將粗製 $\alpha$ -甲基苯乙烯供給入鹼性洗滌槽中進行清洗，然後再供給入蒸餾塔中而回收產品 $\alpha$ -甲基苯乙烯(例如，參照專利文獻5、6)。然而，於採用上述方法之鹼性洗滌槽中之清洗中，因極性物質對鹼性水溶液的溶解性不充分，故極性物質會殘留於 $\alpha$ -甲基苯乙烯中，因此無法將極性物質除去直至微量。又，亦考慮採用下述方法：於鹼性洗滌槽中使極性物質反應而形成低揮發性物質，且增大其與 $\alpha$ -甲基苯乙烯的相對揮發度之差，其後進行蒸餾；但此時，若不使反應進行至接近100%，則無法除去極性物質。

另一方面，在實驗室中，作為聚合用單體之苯乙烯類的純化方法，一般採用下述方法：藉由以硫代硫酸鈉水溶液、氫氧化鈉水溶液為代表之鹼性物質、水進行清洗，然後進行乾燥、蒸餾(例如，參照非專利文獻2)。然而，上述方法可將聚合抑制劑、過氧化物、聚合物除去，但由於與利用前述鹼性洗滌槽進行清洗相同之理由，無法將極性物質自 $\alpha$ -甲基苯乙烯中完全除去。

又，亦揭示有下述方法：於聚合前於單體中加入烷基鋰等以使極性物質不活性化，其後藉由蒸餾除去極性物質；但此時，伴隨反應會生成相當量的聚合物或寡聚物等，因而該方法並非適於工業製造之方法。又，於某些蒸餾條件下，存在寡聚物混入單體中對聚合造成不良影響之可能性。

此外，作為 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，係使用填充有矽

膠、氧化鋁、離子交換樹脂等的管柱進行純化之方法(例如，參照專利文獻2、非專利文獻3)。然而，通常於該等填充劑中含有酸性成分或鹼性成分。即，上述方法存在下述可能性：存在於填充劑中之酸性成分生成 $\alpha$ -甲基苯乙烯之低分子量寡聚物生成，或者存在於填充劑中之鹼性成分使極性物質變質成質為高分子量之縮合物質。生成之寡聚物或高分子量縮合物於管柱內混入單體中，若使用有其等混入的單體進行聚合，則有聚合停止等對反應帶來阻礙之虞。進而，因寡聚物或高分子量縮合物之揮發度較低，故在無法自聚合的聚合物溶液中將其除去下混入最終產品之聚合物中。其結果，存在導致產品聚合物之耐熱性降低或黃色化等性能劣化的問題。

如上所述， $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法之現狀為，先前方法中並無工業上可有效實施之方法。

[專利文獻1]日本專利特公平6-10219號公報

[專利文獻2]日本專利特開2006-052346號公報

[專利文獻3]日本專利特開昭55-94326號公報

[專利文獻4]特公昭64-7058號公報

[專利文獻5]日本專利特開2000-86559號公報

[專利文獻6]日本專利特開平3-258733號公報

[非專利文獻1] Journal of Applied Polymer Science, 第41卷, 第383頁(1990)

[非專利文獻2] R. H. Boundry, R. F. Boyer, "Styrene, its Polymers. Copolymers and Derivatives," Reinhold (1952)

[非專利文獻3] Journal of Applied Polymer Science, 第40卷, 第41頁(1990)

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，其中，可藉由高效率地除去 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之微量極性物質，而獲得幾乎不含極性物質之高純度 $\alpha$ -甲基苯乙烯。進而，本發明之目的在於提供一種藉由使用該 $\alpha$ -甲基苯乙烯，而防止聚合物著色且保持先前苯乙烯系樹脂之優異特性即透明性、尺寸穩定性、成形加工性，並且使SMAA、SSA的弱點即耐熱性、耐候性提昇，進而含有熔融穩定性、成形性、強度、剛性、循環性優異的苯乙烯系共聚物之共聚物。

[解決問題之技術手段]

本發明者為解決上述問題而進行銳意研究，結果發現： $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之微量特定極性物質，係聚合物著色或抑制聚合控制之原因，又，藉由先前純化法所生成之寡聚物亦可成為聚合物著色或物性降低之原因。發現為防止該等之情形，應將極性物質或寡聚物之含量控制於固定範圍內；作為除去該等極性物質之方法，即於鹼性物質存在下，使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含極性物質起反應，將反應所生成之低沸點副產物與極性物質之反應物分離，藉此純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯之方法，可在不生成寡聚物下有效地除去極性物質，從而最終完成本發明。

即，本發明係如以下所記載，提供一種 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法、活性陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯以及苯乙烯系共聚物。

本發明之第一態樣中，提供

[1]一種 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，包括：

於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之極性物質反應之步驟、

及將該極性物質之反應物與 $\alpha$ -甲基苯乙烯進行分離之步驟；

[2]如前項[1]之 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，其中包括：

於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之極性物質反應之步驟、

及將反應所生成的低沸點成分與 $\alpha$ -甲基苯乙烯與極性物質的反應物進行分離之步驟；

[3]如前項[1]或[2]之 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，其中包含：

1) 於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之極性物質反應之步驟；

2) 將反應所生成的低沸點成分自極性物質的反應物與 $\alpha$ -甲基苯乙烯之混合物中分離之步驟；

3) 自極性物質的反應物與 $\alpha$ -甲基苯乙烯之混合物中分離出 $\alpha$ -甲基苯乙烯之步驟；

[4]如前項[1]或[2]之 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，其中包含：

1) 於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之極性物質反應之步驟；

2) 將反應所生成的低沸點成分與 $\alpha$ -甲基苯乙烯之混合物自極性物質的反應物中分離之步驟；

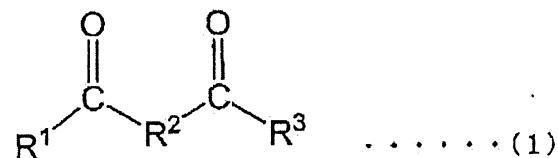
3) 自反應所生成的低沸點成分與 $\alpha$ -甲基苯乙烯之混合物中分離出 $\alpha$ -甲基苯乙烯之步驟；

[5]如前項[1]至[4]中任一項之純化方法，其中極性物質包含含有羰基之化合物；

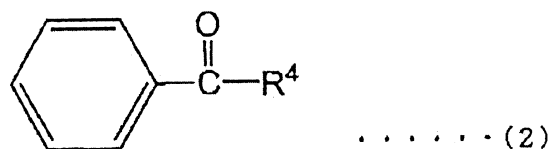
[6]如前項[1]至[5]中任一項之純化方法，其中極性物質包含含有羰基之化合物、與酚及鄰苯二酚類之混合物；

[7]如前項[5]或[6]之純化方法，其中含有羰基之化合物，係以下述通式(1)或下述通式(2)所表示之化合物，

[化1]



[化2]



( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 各自獨立，表示氫原子或C1-6烷基， $\text{R}^2$ 表示C1-6烷基)；

[8]如前項[7]之純化方法，其中含有羰基之化合物包含選

自丙酮基丙酮、3-甲基-2-環戊烯酮、苯甲醛、苯乙酮中之至少一種化合物；

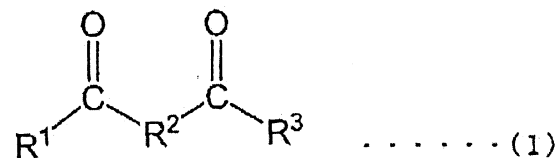
[9]如前項[1]至[8]中任一項之純化方法，其中鹼性物質之鹼度，以該鹼性物質之共軛酸之酸解離常數pKa表示，為10以上；

[10]如前項[9]之純化方法，其中鹼性物質係包含鹼金屬或鹼性土類金屬之鹼性化合物。

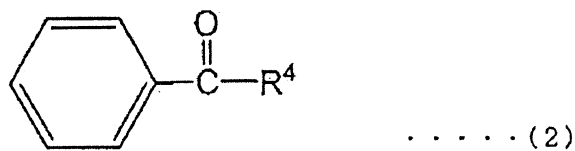
又，本發明之第二態樣中，提供

[11]一種陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯，其中以下述通式(1)所表示之脂肪族羰基化合物與其分子內脫水縮合物之合計為100重量ppm以下，且以下述通式(2)所表示之芳香族羰基化合物為30重量ppm以下，

[化3]



[化4]



( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 各自獨立，表示氫原子或C1-6烷基， $\text{R}^2$ 表示C1-6烷基)。

[12]如前項[11]之陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯，其中，進

而醇、酚、鄰苯二酚類之含量為10重量ppm以下；

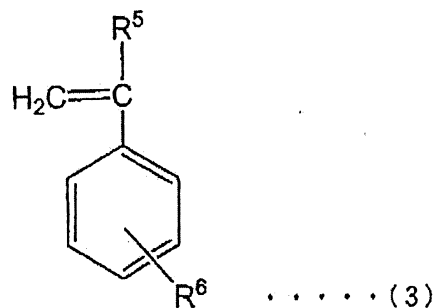
[13]如前項[11]或[12]之陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯，其中，進而 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物之含量小於5 ppm，

[14]如前項[11]至[13]中任一項之陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯，其中，進而苯并呋喃之含量為5~5000重量ppm。

進而，本發明之第三態樣中，提供

[15]一種苯乙烯系共聚物，其係利用陰離子聚合法將前項[11]至[14]中任一項之 $\alpha$ -甲基苯乙烯與以下述通式(3)所表示之乙烯基芳香族單體共聚合而獲得；

[化5]



(式中， $\text{R}^5$ 表示氫原子、碳數2以上之烷基或苯基， $\text{R}^6$ 表示氫原子、鹵素類、羥基、烷基、烷氧基、羧基、或鹵化烷基)；

[16]如前項15之苯乙烯系共聚物，其黃色度(Yellow Index)值為3以下。

[發明之效果]

本發明可用作下述方法：可藉由於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中的極性物質起反應，再與低沸點反應副產物分離，而利用變質成高分子量縮合物來高效率地蒸餾除去

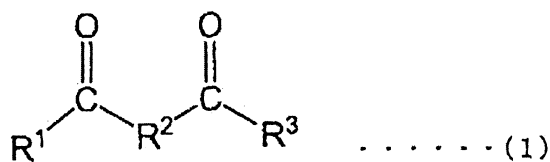
以通常的蒸餾無法除去的微量極性物質，且無需複雜步驟而獲得高純度之陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯。又，可藉由使用利用本發明之純化方法而純化之 $\alpha$ -甲基苯乙烯，而防止聚合物著色，保持先前苯乙烯系樹脂之優異特性即透明性、尺寸穩定性、及成形加工性，並且使SMAA、SMA之弱點即耐熱性、耐候性提昇，進而獲得含有熔融穩定性、成形性、強度、剛性、循環性優異的苯乙烯系共聚物之共聚物。

### 【實施方式】

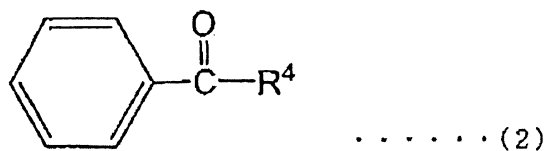
以下，詳細說明本發明。

至於存在於作為本發明之純化方法對象之 $\alpha$ -甲基苯乙烯中的極性物質，可列舉：含有羰基之化合物、酚、含聚合抑制劑丁基鄰苯二酚之鄰苯二酚類混合物。具體的極性物質之中，至於含有羰基之化合物，可列舉作為脂肪族羰基化合物之以下述通式(1)所表示之化合物、或者作為芳香族羰基化合物之以下述通式(2)所表示之化合物。

[化6]



[化7]



( $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  分別獨立表示氫原子或 C1-6 烷基， $R^2$  表示 C1-6 烷基)。

本說明書中所使用之用語「C1-C6 烷基」，意指碳數為 1 至 6 之直鏈狀或分枝狀之烷基，具體而言，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1-乙基-2-甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基等；較好的是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基等。

於本發明中，至於含有羰基之化合物之更具體例，可列舉：丙酮基丙酮、3-甲基-2-環戊烯酮、苯甲醛、苯乙酮等。於藉由陰離子聚合等製造聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯及其共聚物之時，該等極性物質會抑制聚合、或者成為聚合物著色之原因物質，因此較好的是儘量除去該等極性物質。因除水以外之第三丁基鄰苯二酚、丙酮基丙酮、3-甲基-2-環戊烯酮、苯甲醛、苯乙酮等極性物質的沸點與 $\alpha$ -甲基苯乙烯的沸點接近，故藉由通常的蒸餾無法將其等減少至一定含量以下。

本發明者等認為，於特定鹼性物質存在下，使該等藉由通常之蒸餾無法除去之微量的上述極性物質反應，且高效

率地使於鹼性物質存在下反應之上述極性物質成為高沸點化合物，增大與 $\alpha$ -甲基苯乙烯的相對揮發度之差異，藉此可利用蒸餾除去上述極性物質。進而，發現下述獲得高純度 $\alpha$ -甲基苯乙烯之方法：藉由將極性物質的反應物與 $\alpha$ -甲基苯乙烯及包含反應副產物的低沸點成分進行分離，進而將低沸點成分與 $\alpha$ -甲基苯乙烯進行分離，而獲得高純度 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

一般認為，於本發明中，於鹼性物質存在下極性物質反應形成高沸點化合物之反應有2種。一種為，具有活性氫之酚、鄰苯二酚類與鹼反應形成鹽，且成為高沸點化合物之反應；另一種為，於鹼物質存在下， $\alpha$ 位上具有1個以上氫原子之醛或酮類進行分子內或分子間縮合反應而高分子量化之反應。特別是，因後一種反應係藉由以下述方式縮合而生成水或醇，且認為反應為平衡反應，以及反應物濃度為微量，故極難進行反應使之高分子量化。

又，根據化合物之不同，亦存在會發生分子內反應之化合物，於此情形時，因沸點與原來的極性物質相比幾乎無變化，故無法進行蒸餾分離。本發明者等發現，藉由於特定條件下進行處理，該等分子內縮合化合物亦可變換成分子間化合物而高沸點化。

至於 $\alpha$ 位上具有氫原子之醛及酮，例如可列舉：丙酮基丙酮、3-甲基-2-環戊烯酮、苯乙酮。作為第一階段，鹼性物質奪取其 $\alpha$ 位的氫原子，生成烯醇化物及低分子量副產物。該反應為平衡反應，通常其平衡偏向於起始原料側，

因此難以生成烯醇化物。其後，作為第二階段，生成的烯醇化物於分子間對極性物質進行加成反應。其結果，2種以上之極性物質高分子量化，使得與 $\alpha$ -甲基苯乙烯之間的相對揮發度之差變大，因此可利用蒸餾進行分離。烯醇化物所加成之極性物質的 $\alpha$ 位上可具有氫原子，亦可不具有氫原子， $\alpha$ 位上不具有氫原子之苯甲醛亦可高分子量化。

特別是，本發明中，為進行通常難以進行之微量濃度下之縮合反應，重要的是高效率地進行第一階段即烯醇化物之生成。因此，於鹼性物質存在下之縮合反應中，將藉由縮合反應生成的水或醇等低沸點副產物自該反應系統中排出。藉由將低沸點副產物自反應系統中排出，而使第一階段之平衡反應偏向於烯醇化物生成側，藉此可使縮合反應高效率地進行，且可回收到高純度 $\alpha$ -甲基苯乙烯。此時之低沸點副產物，係指沸點低於 $\alpha$ -甲基苯乙烯者。自反應系統中排出低沸點副產物之方法，可於反應系統內連續進行亦可逐次進行。

作為分離方法，若係可將低沸點副產物自反應系統中分離之方法即可，通常一般方法為：如蒸餾般，藉由將反應系統加熱至低沸點副產物的沸點以上使之汽化，而進行分離。作為將低沸點副產物自反應系統中排出之方法，有下述方法：自反應系統中分離出低沸點副產物，且藉由蒸餾等方法將剩餘的 $\alpha$ -甲基苯乙烯與極性物質的反應物分離之方法；將 $\alpha$ -甲基苯乙烯與低沸點副產物的混合物自反應系統中排出，同時藉由蒸餾將 $\alpha$ -甲基苯乙烯自低沸點成分分

離出之方法；將 $\alpha$ -甲基苯乙烯與低沸點副產物的混合物自反應系統中分離出，然後再藉由蒸餾或使用管柱等之吸附法將 $\alpha$ -甲基苯乙烯與低沸點副產物分離之方法。於本發明中，可採用上述任一方法。此處，重要的是，自反應系統中有效除去低沸點副產物、以及藉此高效率地進行縮合反應。

作為本發明中所使用之鹼性物質，只要具有可將極性物質之 $\alpha$ 位氫原子奪取程度之鹼度，則無特別限制。較好的是，作為鹼度指標之其共軛酸之pKa為10以上。例如，可使用：乙氧基鈉、乙氧基鉀(共軛酸：乙醇；pKa：17)、甲氧基鈉(共軛酸：甲醇；pKa：16)等金屬烷氧基化合物，氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂等金屬氫氧化物(共軛酸：水；pKa：16)，氧化鈉、氧化鉀、氧化鎂等金屬氧化物(共軛酸：水；pKa：16)，胺化鈉(共軛酸：氨；pKa：35)、二異丙基胺鋰(共軛酸：二異丙胺；pKa：36)等金屬醯胺，丁基鋰(共軛酸：丁烷；pKa：45)、甲基鋰(共軛酸：甲烷；pKa：40)等稱為烷基金屬之含有鹼金屬或鹼性土類金屬之鹼性化合物。

較好的是，該等鹼性物質於 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之溶解性、分散性較高。於 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之溶解性及分散性較高之鹼性物質，可直接加以使用，但於某些情形時，較好的是作為使用適當溶劑之溶液形式加以使用。於此情形時，作為溶解鹼性物質之溶劑，若係具有溶解鹼性物質之能力者，則無特別限定，例如可使用水、醇或其等之混合溶

液。

此時，水、醇會抑制上述縮合反應，但只要可於鹼性物質分散後將其等與低沸點反應副產物一起排出反應系統外，則無問題。因此，較好的是，醇類的沸點至少低於 $\alpha$ -甲基苯乙烯的沸點。

鹼性物質相對於 $\alpha$ -甲基苯乙烯之濃度，較好的是為0.01重量%以上10重量%以下，更好的是為0.02重量%以上5重量%以下。反應時間亦依賴於鹼性物質之濃度，但只要為可進行縮合反應之程度之時間，則無特別限制，但為了轉變成高沸點的分子間縮合物，較好的是採用某種程度之時間。反應時間，於連續反應系統之情形時，係以平均滯留時間表示，於批式反應系統之情形時，係以反應時間+蒸餾速度表示，若為上述鹼性物質之濃度，則較好的時間為至少15分鐘以上，更好的是15分鐘~4小時，更好的是30分鐘~3小時。

作為本發明中所使用之反應系統，只要係於系統內實質地保持汽液平衡者，則可為任何形態。操作壓力，可在大氣壓~5 kg/cm<sup>2</sup>之範圍內任意選擇。又，即使於減壓下操作亦無特別問題。反應系統內之溫度，可根據壓力任意設定，較好的是為40°C以上200°C以下，更好的是為60°C以上150°C以下。就抑制 $\alpha$ -甲基苯乙烯之聚合而言，反應系統內之溫度為高限溫度60°C以上，就節省熱源能源而言，為150°C以下。

$\alpha$ -甲基苯乙烯及鹼性物質之供給態樣，只要係將縮合所

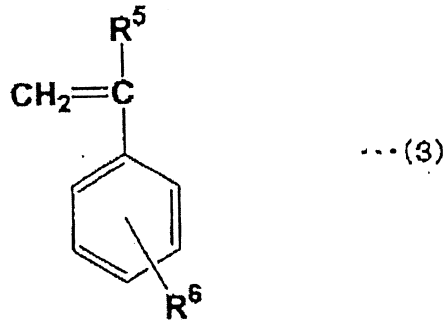
生成的水或醇等低分子量副產物逐次除去者，則無特別限定，可為批式操作亦可為連續操作。

於藉由本發明之純化方法所獲得之 $\alpha$ -甲基苯乙烯中，可將作為雜質之酚、第三丁基鄰苯二酚或丙酮基丙酮或3-甲基-2-環戊烯酮、以及苯甲醛等極性物質除去且控制於固定範圍內。將該等極性物質控制於固定範圍，對控制聚合及防止聚合物黃色化非常有效。

極性物質之量越少越好，丙酮基丙酮與作為其分子內脫水縮合物之3-甲基-2-環戊烯酮之合計含量較好的是100重量ppm以下，更好的是50重量ppm以下，苯甲醛之含量較好的是30重量ppm以下，更好的是20重量ppm以下。若丙酮基丙酮與作為其分子內脫水縮合物之3-甲基-2-環戊烯酮之合計含量大於100重量ppm、或苯甲醛之含量大於30重量pprn，則所獲得之聚合物顯著地黃色化，於某些情形時，會抑制活性聚合。

繼而，就構成本發明之耐熱性苯乙烯系共聚物的成分之苯乙烯系共聚物進行說明。本發明之耐熱性苯乙烯系共聚物，含有藉由本發明之純化方法進行純化而獲得之 $\alpha$ -甲基苯乙烯單元及乙烯基芳香族單元。本發明中所謂含有乙烯基芳香族單元之共聚物，係指以下述式(3)所表示之乙烯基芳香族單體為原料進行聚合而獲得之共聚物。

[化8]



( $R^5$ 表示氫原子、碳數2以上之烷基、或苯基， $R^6$ 表示氫原子、鹵素原子、羥基、C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、羧基、或鹵化C1-C6烷基)。

本說明書中所使用之用語「C1-C6烷氧基」，意指鍵結有上述定義之「C1-C6烷基」之氧基，具體而言，可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、第二戊氧基、正己氧基、異己氧基、1,1-二甲基丙氧基、1,2-二甲基丙氧基、2,2-二甲基丙氧基、2-甲基丁氧基、1-乙基-2-甲基丙氧基、1,1,2-三甲基丙氧基、1,1-二甲基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2-乙基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基等，較好的是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基，更好的是甲氧基、乙氧基。

本說明書中所使用之用語「碳數2以上之烷基」，意指碳數為2至6之直鏈狀或分枝狀烷基，具體而言，可列舉：乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1-乙基-2-甲基丙基、

1,1,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基等，較好的是乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基等。

本說明書中所使用之用語「鹵素原子」，意指氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

本說明書中所使用之用語「鹵化C1-C6烷基」，意指上述定義之「C1-C6烷基」上鍵結有上述定義之「鹵素原子」之基。

本說明中所使用之所謂乙烯基芳香族單體，例如可列舉：苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、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、對乙基苯乙烯、間乙基苯乙烯、鄰乙基苯乙烯等烷基取代苯乙烯類，對羥基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、對氯苯乙烯、1,1-二苯基乙烯等其他苯乙烯衍生物。較好的乙烯基芳香族單體為苯乙烯。該等 $\alpha$ -甲基苯乙烯及乙烯基芳香族單體，可分別使用1種，亦可分別將2種以上混合使用。於本發明中，最佳組合為藉由本發明之純化方法進行純化而獲得之 $\alpha$ -甲基苯乙烯與苯乙烯之組合。

苯乙烯系共聚物中所含 $\alpha$ -甲基苯乙烯單元之含量為5~70 wt%。較好的是7~68 wt%，更好的是10~65 wt%。若 $\alpha$ -甲基苯乙烯單元少於5 wt%，則實際使用時幾乎未見耐熱性

提昇之效果。反之，若多於70 wt%，則於熔融成形加工時易產生熱分解、或者於成形時易產生大量氣體。又，於樹脂中，伴隨分解的進行單體成分量增多，變得易於向成形品表面滲出等。

除上述單體以外，在不損害本發明目的之範圍內，可一併使用其他可聚合之單體。至於可共聚合之單體類，可列舉：丁二烯、異戊二烯等共軛二烯系單體；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯等甲基丙烯酸烷基酯類；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯等丙烯酸酯類等。該等單體，對改良或調整樹脂之衝擊強度、延伸性、耐化學藥品性等較為有用。

本發明之苯乙烯系共聚物係以活性陰離子聚合法而合成。至於活性陰離子聚合法，可採用公知之方法。例如，使用有機鋰化合物作為起始劑，具體而言，使用正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、乙基鋰、苄基鋰、1,6-二鋰己烷、苯乙烯基鋰、丁二烯基鋰等。其中較好的是正丁基鋰、異丁基鋰。

作為聚合溶劑，較好的是不含雜原子之烴系化合物。具體而言，可列舉：正己烷、環己烷、庚烷等脂肪族碳氫化合物，苯、甲苯、乙苯、二甲苯等芳香族烴化合物。該等烴化合物，可使用1種或2種以上。特別好的化合物為環己烷。

又，本發明中，亦可為控制聚合而添加苯并呋喃。本發

明者等發現，藉由於含有 $\alpha$ -甲基苯乙烯的單體之活性陰離子聚合系統中含有苯并呋喃，而顯著提昇 $\alpha$ -甲基苯乙烯之聚合效率。

已知有，於苯乙烯或共軛二烯之活性陰離子聚合系統中，為了提昇聚合速度或促進共聚合時之無規化，通常添加四氫呋喃等醚化合物。但是存在下述問題：例如，於某一聚合溫度下，四氫呋喃易與常用作活性陰離子聚合法起始劑的鋰化合物起反應而發揮終止劑之作用，因此使起始劑效率降低。

另一方面，本說明中所使用之苯并呋喃並不會引起該問題，有助於提昇聚合速度及單體反應率，進而於製造高分子量體之耐熱苯乙烯系聚合物時可有效地發揮作用。於本發明中，添加相對於 $\alpha$ -甲基苯乙烯為5~5000 ppm量之苯并呋喃，較好的是10~4800 ppm，更好的是20~4500 ppm。若添加量少於5 ppm，則提供聚合鏈成長物種之效果會變小。即，對聚合速度、聚合轉化率產生的效果變小，無法達成本發明之目的。即使添加量多於5000 ppm聚合速度或轉化率亦未見顯著變化。又，因苯并呋喃為黃色，故於將未反應單體或溶劑除去後進行顆粒化之時，苯并呋喃特有之黃色化較為明顯，對於某些用途而言並非較好。

苯并呋喃，不必於聚合前將其添加混合於 $\alpha$ -甲基苯乙烯中，可與其他單體或溶劑混合。

聚合溫度，較好的是40°C~110°C之範圍，更好的是50°C~100°C之範圍，更好的是55°C~95°C之範圍。若聚合溫

度低於40°C，則反應速度降低，不具有工業生產上之實用性。又，若聚合溫度高於110°C，則共聚物之黃色化加劇，耐候性降低，進而熔融時之共聚物之熱穩定性亦降低。

本發明之苯乙烯系共聚物，例如，可使用完全混合型聚合反應器，且藉由連續活性聚合法而製造。又，亦可使用完全混合型聚合反應器與非完全混合型聚合反應器之組合。特別是，為了獲得無規共聚物，較好的是完全混合型聚合反應器。所謂完全混合型聚合，係指使用活性聚合反應系統中所存在的 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基芳香族單體、活性共聚物之濃度常為固定之各種連續式完全混合型反應器而進行聚合之方法等。

於欲提昇原料溶液中的單體濃度以提高生產性之情形時，為高效率地進行聚合反應之除熱，較理想的是，於聚合反應器上安裝冷凝器，且藉由溶劑的蒸發潛熱除去聚合熱。特別是，若聚合溶劑中主要使用環己烷(亦可混入正己烷)，則因其沸點為82°C故易將聚合溫度控制在80°C至90°C附近。

於使用非完全混合型管式聚合反應器之情形時，於例如反應器長度(L)與內徑(D)之比L/D為1以上、或者攪拌效率較差等於聚合反應器內難以形成完全混合狀態之情形時，可藉由自使用反應器之途中添加乙烯基芳香族單體的溶液，而製造本發明之苯乙烯系共聚物。

又，亦可藉由下述方法獲得本發明之共聚物：將2台以

上非完全混合型聚合器串連，於第1台之聚合後向第2台聚合反應器中添加乙烯基芳香族單體的溶液。進而，於第1台聚合反應器中僅使乙烯基芳香族單體聚合，繼而於第2台聚合反應器中進行 $\alpha$ -甲基苯乙烯與乙烯基芳香族單體之共聚合，藉此亦可獲得乙烯芳香族單元的均聚物與共聚物之嵌段共聚物。

本發明之苯乙烯系共聚物之黃色度(Yellow Index)之值，較好的是3以下，更好的是2以下，最好的是1.5以下。為了降低黃色度，下述方法有效：如上所述，降低藉由本發明之純化方法而純化之 $\alpha$ -甲基苯乙烯中的極性物質含量。特別是，於製造食品包裝領域所利用之雙軸延伸薄膜(OPB)或發泡薄膜(PSP)時，因捲繞回收薄膜故樹脂之黃色化非常明顯，會引起品質上的問題。因此，如此用途之使用者，對樹脂之黃色化特別敏感，將其作為重要的要求性能之一。

含有藉由本發明之純化方法而純化的 $\alpha$ -甲基苯乙烯之苯乙烯系共聚物的Z平均分子量( $M_z$ )與重量平均分子量( $M_w$ )之比( $M_z/M_w$ )為1.4~3.0之範圍，較好的是1.42~2.9，更好的是1.45~2.8之範圍。若 $M_z/M_w$ 值小於1.4，則樹脂之流動性與機械強度之平衡性較差，從而產生於進行雙軸延伸時延伸倍率難以提昇等問題。又，若 $M_z/M_w$ 值大於3.0，則流動性與熱分解性之平衡性變差，難以使大型成形品、薄成形品等成形。

至於 $M_z/M_w$ 值之控制方法，例如有下述方法：於具有聚

合時間分佈的反應器內進行聚合，擴大分子量分佈之方法；或者，將分子量不同的2種以上共聚物熔融或進行溶液混合以進行多分散化之方法等。Z平均分子量(Mz)及重量平均分子量(Mw)，可使用凝膠滲透層析儀(GPC)，且藉由聚苯乙烯換算而求出。

本發明之玻璃轉移溫度，可藉由DSC(differential scanning calorimetry，差示掃描熱量測定)而求出，將以JIS-K7121中所示方法而求出之溫度作為玻璃轉移溫度。

對本發明之苯乙烯系共聚物之 $\alpha$ -甲基苯乙烯單元與乙烯基芳香族單元之鍵合形式並無特別限制，最佳鍵結形式係包含無規鍵結之共聚物。通常，具有下述傾向：若存在較多的 $\alpha$ -甲基苯乙烯單元之鏈，則易產生熱分解。因此，在某些用途中，較好的是將 $\alpha$ -甲基苯乙烯單元之鏈控制在2鏈至4鏈以下。

因即使乙烯基芳香族單元形成鏈亦不存在熱穩定性特別受損害之虞，故可形成長鏈之鏈結構。本發明者等發現下述特性：乙烯基芳香族單元之長鏈之鏈存在於共聚物分子鏈的末端之AB型、或ABA型嵌段共聚物(A係主要包含乙烯基芳香族單元成分之均聚物成分；B係包含 $\alpha$ -甲基苯乙烯單元及乙烯基芳香族單元之無規共聚物成分)之包括耐熱性、熱穩定性、機械物性、流動性之其他性能與無規共聚物為同等，且與包含嵌段的一成分即乙烯基芳香族單元具相同結構之均聚物的相容性極好。於欲有效利用該特性而將本發明之苯乙烯系共聚物作為循環材料進行再利用之

情形時，例如於欲將其與聚苯乙烯進行熔融混練進行再利用之情形時，可利用將聚苯乙烯鏈嵌段於共聚物高分子鏈末端之共聚物。

對於乙烯基芳香族單元之嵌段鏈長並無特別限制，較好的是，若嵌段鏈部分之數量平均分子量在1000至30萬之範圍即可。又，包含乙烯基芳香族單元之嵌段成分之 $M_w/M_n$ ，較好的是在1.0至3.5之範圍。

嵌段成分中具有乙烯基芳香族單元之共聚物的 $Z$ 平均分子量( $M_z$ )與重量平均分子量( $M_w$ )之比( $M_z/M_w$ )必須在1.4~3.0之範圍內。較好的是1.42~2.9之範圍，更好的是1.45~2.8之範圍。若 $M_z/M_w$ 值小於1.4，則樹脂的流動性與機械物性之平衡性變差，難以充分表現出作為樹脂成形體之性能。又，若大於3.0，則流動性變差，難以將大型成形品、薄成形品等成形。

以乙烯基芳香族單元為嵌段成分之共聚物之製造方法，例如為，以批式反應器、連續之管式反應器、連續之靜態混合型反應器、連續之帶攪拌葉片之槽型反應器、連續之旋管型反應器等製造出由乙烯基芳香族單元所構成之均聚物，繼而將 $\alpha$ -甲基苯乙烯及包含乙烯基芳香族單體及活性乙烯基芳香族單元之均聚物供給入連續之完全混合型反應器內進行共聚，藉此獲得AB型嵌段共聚物。於欲獲得ABA型嵌段共聚物之情形時，可藉由於製造出AB型嵌段共聚物後，於其他反應器內使乙烯基芳香族單元進行活性聚合而製造。又，於製造出AB型活性共聚物後，在其他

反應器內添加與活性成長物種反應的2官能性化合物等，可獲得ABA型嵌段共聚物。

本發明者等進一步進行銳意研究，其結果發現：藉由連續之活性聚合法而獲得之含有 $\alpha$ -甲基苯乙烯單元及乙烯基芳香族單元之共聚物，包含以使原料中的 $\alpha$ -甲基苯乙烯與以上述式(3)所表示的乙烯基芳香族單體的組成比率連續或間斷變化下將其等供給入聚合反應器內而獲得之共聚物中的結構組成比至少為2種以上的不同共聚物之苯乙烯系共聚物，其包括耐熱性、熱穩定性、機械物性、流動性之其他性能與無規共聚物為同等，且與以乙烯基芳香族單元為主成分之聚合物的相容性極好。

此說明，於循環使用該共聚物之成形品之情形時，亦可將其作為再循環材料混合入於以乙烯基芳香族單元為主成分之聚合物例如聚苯乙烯中加以再利用。所謂不同之共聚物，係指玻璃轉移溫度至少相差 $3^{\circ}\text{C}$ 以上之共聚物。

所謂在使單體中的 $\alpha$ -甲基苯乙烯與乙烯基芳香族單體之組成比率連續或間斷地變化下將其等供給入聚合反應器內，係指被導入聚合反應系統內的各單體之濃度連續或間斷地變化，其結果，所獲得共聚物之各芳香族單元之組成比連續地變化，且依次獲得包含至少2種以上不同構成組成比之共聚物。

具有2種以上不同構成組成比之共聚物，可將其以溶液狀態於批式槽內進行混合，其後於真空下使其流入經加熱之槽內以除去溶劑，或者使用擠出機或捏和機除去溶劑，

再以顆粒狀態將其回收。或者，亦可不將其積存於批式槽內而直接以顆粒狀態進行回收，於批式或連續型混合容器中將顆粒混合均勻。或者，亦可於混合容器內使顆粒成為均勻狀態後，進而使用擠出機進行熔融混合。

若列舉具體之製造例，則如下：將 $\alpha$ -甲基苯乙烯(M1)與乙烯基芳香族單體(M2)之成分組成比為M1/M2=50/50(wt%)的原料加入反應器內進行聚合，然後改變為不同組成比例如M1/M2=40/60(wt%)之原料繼續導入反應器進行聚合。此情形，稱為使原料組成間接地變化。若以如此方式進行聚合，則可依序獲得具有自以M1/M2=50/50(wt%)進行聚合而獲得的共聚物之組成連續變化至以M1/M2=40/60(wt%)而獲得的共聚物之組成之共聚物。於批式型槽內，對所獲得共聚物進行溶液混合或者以顆粒狀態進行攪拌混合，其後進行熔融混練，而獲得具有某固定組成之共聚物。

可認為，藉由如此方法而獲得之共聚物，係 $\alpha$ -甲基苯乙烯單元成分與乙烯基芳香族單元成分的組成比不同之共聚物組合物。可知，藉此獲得之共聚物，因其與乙烯基芳香族單體之均聚物的相容性極好，並不導致機械物性降低，且可保持透明性，故係作為循環材料具有極高利用價值之共聚物。

本發明之共聚物之製造方法即活性陰離子聚合法中，較好的是，在乙烯基芳香族單體的反應率達到99%以上時結束聚合反應， $\alpha$ -甲基苯乙烯可殘留於反應系統中。為了使

聚合反應之停止，可添加水、醇、酚、羧酸等具有氧-氫鍵之化合物作為終止劑，可期待其與添加環氧化合物、酯化合物、酮化合物、羧酸酐、具有碳-鹵素鍵之化合物等具有同樣效果。該等添加物之使用量，較好的是成長物種的當量至10倍當量左右。若使用量過多，則不僅對成本而言不利，而且殘存添加物之混入亦常會造成不良影響。

亦可利用活性生長種以多官能化合物進行偶合反應，以增加聚合物分子量，進而使聚合物鏈形成分支結構。如此偶合反應中所使用之多官能化合物，可選自公知的多官能化合物。多官能化合物，可列舉：多鹵化合物、多環氧化合物、單或多羧酸酯、多酮化合物、單或多羧酸酐等。至於具體例，可列舉：四氯化矽、二(三氯矽烷基)乙烷、1,3,5-三溴化苯、環氧化大豆油、四甘油、1,3-二胺基甲基環己烷、草酸二甲酯、偏苯三甲酸(三-2-乙基己基)酯、均苯四甲酸二酐、碳酸二乙酯等。

聚合反應結束後，為了將未反應單體或溶劑加以回收且再生使用，而將其等自聚合物中揮發除去。揮發除去中可利用公知方法。揮發除去裝置可較好地利用下述方法：例如使其等流入真空槽中之方法及/或使用擠出機或捏和機於真空下進行加熱蒸發之方法等。雖然亦取決於溶劑之揮發性，但通常係於溫度為180~300℃、真空度為100 Pa~50 KPa下將溶劑或殘存單體等揮發性成分揮發除去。

將揮發除去裝置串連，且排列成2段以上之方法亦有效果。又，亦可利用於第1段與第2段之間添加水以提高第2

段的單體的揮發能力之方法。在沖洗槽中除去揮發成分後，為了除去殘留之揮發成分，亦可進而使用帶排氣口之擠出機。除去溶劑之苯乙烯系共聚物可藉由公知方法製成顆粒狀。

於本發明之苯乙烯系共聚物中，就根據需要改良熱穩定性、機械穩定性、流動性、著色性之目的而言，可添加苯乙烯系樹脂中所使用之公知化合物。至於其例，可列舉一次抗氧化劑，例如：2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚、三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸]酯、季戊四醇四[(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸]酯、十八烷基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)苯、正十八烷基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2-第三丁基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羥基-3,5-二第三戊基苯基)]-4,6-二第三戊基苯基丙烯酸酯、四[亞甲基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、3,9-雙[2-(3-(第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙炔氧基)-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜[5,5]十一烷、1,3,5-三(3',5'-二第三丁基-4'-羥基苯基)均三嗪-2,4,6(1H,2H,3H)三酮、1,1,4-三(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基酚)等2,4,6-3取代酚類。

又，亦可添加磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑作為二次抗氧化劑，添加受阻胺穩定劑、UV吸收劑作為耐候劑。另外，亦可添加礦物油等塑化劑、長鏈脂肪族羧酸及/或其

金屬鹽等潤滑劑；亦可添加有機染料、有機顏料進行著色性改良。

著色性改良用蔥醌系有機染料，較少損害共聚物之熱穩定性，故而為特別好。

矽酮系及氟系脫模劑、抗靜電劑等，亦可直接應用於苯乙烯系樹脂中所利用之公知技術。

該等穩定劑，可添加混合於聚合結束後之聚合物溶液中，或者於回收聚合物後使用擠出機進行熔融混合。

本發明之苯乙烯系共聚物，適用於射出成形體。特別是，可用於要求為透明、耐熱、高剛性之結構材料或容器，要求具耐候性之成形體，電氣照明防護罩中。

#### [實施例]

以下，根據實施例更具體地說明本發明之蒸餾純化條件。再者，本發明並不限定於該等實施例。

首先，以下就實施例及比較例中所使用之評價方法加以說明。

#### <評價方法>

##### (1)鹼性物質於 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之溶解性

以目視判斷鹼性物質於 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之溶解性，根據以下基準進行評價。於鹼性物質形成溶液之情形時，將鹼性物質的溶劑作為初餾份加以回收後，觀察反應釜中之 $\alpha$ -甲基苯乙烯之狀態。

○：均勻溶解、具有透明性。

△：微分散、或者乳濁。

×：完全分離。

## (2) α-甲基苯乙烯之純化效果

以氣相層析儀(島津製作所(股)製，GC-14A)對經回收的主餾份中所含極性物質進行定量。極性物質之量為丙酮基丙酮、3-甲基-2-環戊烯酮、苯甲醛、苯乙酮之合計量。基於下述式1求出極性物質之除去率。

[數1]

$$\text{除去率(\%)} = \frac{\text{極性物質之減少量(ppm)}}{\text{純化前之極性物質之含量(ppm)}} \times 100$$

◎：除去率大於99%。

○：除去率大於99%、且為99%以下。

△：除去率大於80%、且為90%以下。

×：除去率為80%以下。

## <製造方法>

### [製造例1]

#### (1) 原料

將苯乙烯(St：住友化學(股)製)及環己烷(CH：出光石油化學(股)製)儲存於儲存槽中並進行氮氣鼓泡後，將溶液於填充有活性氧化鋁(住化alchem(股)製KHD-24)之5 L容積之純化塔內通過，藉此將作為聚合抑制劑之第三丁基鄰苯二酚除去。

α-甲基苯乙烯(αMeSt：三井化學(股)製)，係以下述實施例及比較例中所示條件進行純化。

#### (2) 起始劑

以環己烷將正丁基鋰(15 wt%之正己烷溶液，和光純藥(股)製)稀釋至1/61倍。

### (3)終止劑

以環己烷將甲醇(特級，和光純藥(股)製)稀釋至濃度為3 wt%。

### (4)聚合方法

聚合反應器，係使用安裝有攪拌槳(住友重機(股)製Maxblend翼)及冷凝器，進而安裝有原料導入噴嘴、起始劑導入噴嘴及聚合溶液排出噴嘴之帶夾套的5 L反應器(R1)。以氮氣密封冷凝器出口，以使空氣不自外部混入。聚合反應器內之聚合溶液之容量，常常控制於3 L。使聚合溶液之一部分常為沸騰狀態，將內溫控制於82°C~84°C之間。將攪拌槳之旋轉數設為320 rpm。於聚合反應器的原料入口及出口處分別安裝有齒輪泵，控制聚合溶液，以使以St/ $\alpha$ MeSt/CH=10/21/69(wt%)的比率混合之溶液以1.5 L/Hr的固定流量流動。又，以0.07 L/Hr將起始劑溶液導入聚合反應器。

進而以齒輪泵將自聚合反應器中排出之活性聚合物之溶液通過直徑10 mm之配管，再引導至聚合終止劑溶液之導入口。自反應器起至終止劑混合點之配管長度約為2 m，將配管保溫於65~70°C。以0.1 L/Hr之流速將終止劑溶液導入聚合反應液內，其後經過1.2 L容量之靜態攪拌機(Sulzer(股)製，SMX型)，再使聚合反應完全停止。進而，以預熱器將聚合物溶液加熱至260°C，其後於60 torr之減

壓下使聚合物溶液流入加溫至260°C之約50 L容器內，將溶劑及未反應單體自聚合物中加以分離、回收。溢出容器內之聚合物溫度約為240~250°C，聚合物在槽內之滯留時間約為20~30分鐘。其後，將充分除去揮發成分之聚合物以線狀排出，於水中冷卻後，以切割機進行晶片化，且回收苯乙烯系共聚物。

#### [製造例2]

除將起始劑溶液流入聚合反應器內之流量設為0.16 L/Hr以外，其餘以與製造例1相同之條件及方法進行聚合，而獲得苯乙烯系共聚物。

#### <分析方法>

##### (1)分子量測定(Mn、Mw、Mz、Mz/Mw)

使用於Tosoh(股)製HLC-8220上连接有2根管柱(TSKgel Super HZM-H, 40°C)且安裝有RI檢測器之GPC裝置進行測定。移動相係使用THF(四氫呋喃)。分子量之計算，係使用聚苯乙烯標準(Tosoh(股)製)作出標準曲線，且以聚苯乙烯換算而進行。

##### (2)聚合率測定

對停止聚合後之聚合物溶液進行取樣，以氣相層析儀(島津製作所(股)製，GC-14B)對溶液中殘存之苯乙烯單體及 $\alpha$ -甲基苯乙烯進行定量。各聚合率係基於下述式(a)而求出。

#### 式(a)

聚合率(%)=(1-(聚合後之聚合物溶液中殘存的單體濃度/

聚合前之原料液體中的單體濃度)) $\times 100$

<成形方法>

使用FUNAC(股)製射出成形機(AUTO SHOT 15A)，以下列條件進行成形。將圓筒溫度自漏斗側起設為215℃、225℃、230℃、230℃。將模具溫度設為60℃，將射出時間設為10秒，將冷卻時間設為20秒。熔融樹脂，係施加比將樹脂填充於模具中之射出壓力更加高出5 MPa之壓力進行填充。

將熔融樹脂成形為ASTM4號之3 mmt之啞鈴狀，用作黃色度測定用樣品。

<評價方法>

(1) $\alpha$ -甲基苯乙烯中之極性物質含量之評價

以氣相層析儀(島津製作所(股)製，GC-1700)對經取樣之 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含極性物質進行定量。將管柱(信和化工(股)製HR-20)溫度保持於110℃達10分鐘，其後以5℃/min升溫至160℃，以20℃/min升溫至230℃，進行測定。

(2) $\alpha$ -甲基苯乙烯中之二聚物含量之評價

以氣體氣相層析儀(島津製作所(股)製，GC-1700)對經取樣之 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含極性物質進行定量。

於下述條件下進行測定：管柱HR-1(0.32 mm $\times$ 30 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m)無極性；運載氣體：He(1 ml/min，分裂比為1：10)；管柱溫度：200℃ $\rightarrow$ (3℃/min) $\rightarrow$ 290℃(40℃/min) $\rightarrow$ 300℃(20 min保持)；試料注入口溫度：250℃；檢測器

溫度：280℃。

### (3) 活性之評價

所謂活性，係表示與理想的活性聚合之接近度之指標。於理想的活性聚合之情形時，因活性基濃度於聚合前後不產生變化，故計算所獲得聚合物所得之數量平均分子量  $M_n$  係以下述式 (db) 表示。

式 (b)

理論  $M_n$  = 已反應之總單體之重量 [g] / 總起始劑量 [mol]

活性，係上述理論  $M_n$  與實際獲得之聚合物的  $M_n$  之間的差異，係基於下述式 (c) 而求出，定義如下。

式 (c)

活性 = 理論  $M_n$  / 所獲得聚合物之  $M_n$

○：活性大於 0.8 且為 1.2 以下。

△：活性大於 0.7 且為 0.8 以下、或者大於 1.2 且為 1.3 以下。

×：活性為 0.7 以下、或者大於 1.3。

### (4) 玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>)

玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 係使用 Perkinelmer (股) 製 DSC-7，根據 JIS-K-7121 而求出。具體而言，於氮氣環境下，以 10℃/min 自室溫升溫至 250℃，其後以 10℃/min 恢復至室溫，再次以 10℃/min 升溫至 250℃。將於第 2 次升溫過程中所測定之玻璃轉移溫度作為 T<sub>g</sub>。

### (5) 黃色度 (Yellow Index)

使用 Sugatest (股) 製 SM-5-CH-H2，根據 JIS-K7103 測定黃

色度。

◎：黃色度為1.5以下。

○：黃色度大於1.5且為2.0以下。

△：黃色度大於2.0且為3.0以下。

×：黃色度為3.0以上。

#### [實施例1]

蒸餾係進行單蒸餾。具體而言，於加入轉子之300 ml反應釜燒瓶上安裝液溫測定用溫度計，於其上連接安裝有蒸汽溫度測定用溫度計之克萊森蒸餾頭、Liebig冷卻器、雙叉接頭、接受燒瓶。進而，經由真空控制器((股)岡野製作所製，VC-30S)將真空泵與接頭連接，以可調節減壓度。熱源係使用油浴。

將200 ml之 $\alpha$ -甲基苯乙烯(三井化學(股)製)置入反應釜燒瓶中，將液溫升溫至80°C。其後，一面藉轉子進行攪拌，一面將作為鹼性物質之0.08重量%乙氧基鈉(20重量%乙醇溶液，和光純藥(股)製)添加入反應釜燒瓶內。將減壓度調節至230 mmHg，緩慢升溫至液溫達120°C~125°C。

升溫中液溫達到沸點，回收已冷卻之低沸點餾份作為初餾份。

將於液溫達120°C~125°C、且蒸汽溫度亦達120°C~125°C之時點之餾分加以回收作為主餾份。純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之酚、第三丁基鄰苯二酚含量為檢測界限以下(2 wtpp)。

#### [實施例2]

除將乙氧基鈉(20重量%乙醇溶液，和光純藥(股)製)之

添加量設為0.4重量%以外，其餘以與實施例1同樣方式進行。純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之酚、第三丁基鄰苯二酚含量為檢測界限以下(2 wtppm)。

[實施例3]

於加入轉子之160 ml之5口反應釜燒瓶上安裝液溫測定用溫度計，將安裝有蒸汽溫度測定用溫度計之克萊森蒸餾頭、Liebig冷卻器、雙叉連頭、接受燒瓶與反應釜燒瓶連接。進而，經由真空控制器((股)岡野製作所製，VC-30S)將真空泵與連頭連接，以可調節減壓度。進而，以1.99 ml/min之速度使 $\alpha$ -甲基苯乙烯通過泵A供給至燒瓶內。又，以0.008 ml/min之速度使乙氧基鈉(20重量%乙醇溶液，和光純藥(股)製)通過微量給料器(泵B)供給至燒瓶內。使用泵C將燒瓶內的液體以0.1 ml/min之速度排出。將系統內保持於230 mmHg，以1.9 ml/min之速度進行蒸餾。熱源係使用油浴。於條件穩定時，對經蒸餾的單體液進行分析。純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之酚、第三丁基鄰苯二酚含量為檢測界限以下(2 wtppm)。

[實施例4]

除使用氫氧化鈉(50重量%水溶液，和光純藥(股)製)作為鹼性物質以外，其餘以與實施例2同樣方式進行。

[實施例5]

$\alpha$ -甲基苯乙烯之純化係以下述方式進行：添加0.8重量%之乙氧基鈉(20重量%乙醇溶液，和光純藥(股)製)作為鹼性物質，於減壓度為230 mmHg、液溫為120°C~125°C下進行

蒸餾，將蒸汽溫度達 $120^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ 之時點的餾分進行回收，作為主餾份。純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之酚、第三丁基鄰苯二酚含量為檢測界限以下(2 wtpm)。苯乙烯系樹脂之共聚物之製造，係以製造例1中所揭示方法進行。

所獲得苯乙烯系共聚物之數量平均分子量Mn為9.8萬。又，聚合率如下：St為99.7%， $\alpha$ -MeSt為48.9%。

#### [實施例6]

$\alpha$ -甲基苯乙烯之純化，係以與實施例1同樣方式進行。純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之酚、第三丁基鄰苯二酚之含量為檢測界限以下(2 wtpm)。苯乙烯系共聚物之製造，係以製造例2中所揭示方法進行。

所獲得苯乙烯系共聚物之數量平均分子量Mn為6.2萬。又，聚合率如下：St為99.8%， $\alpha$ -MeSt為47.5%。

#### [實施例7]

$\alpha$ -甲基苯乙烯之純化，係以與實施例2同樣方法進行。純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之酚、及第三丁基鄰苯二酚之過濾為檢測界限以下(2 wtpm)。苯乙烯系共聚物之製造，係以製造例2中所記載方法進行。

所獲得苯乙烯系共聚物之數量平均分子量Mn為6.1萬。又，聚合率如下：St為99.7%， $\alpha$ -MeSt為46.5%。

#### [實施例8]

$\alpha$ -甲基苯乙烯之純化，係以與實施例3同樣方法進行。純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之酚、及第三丁基鄰苯二酚之含量為檢測界限以下(2 wtpm)。苯乙烯系共聚物之製造，係以

製造例2中所記載方法進行。

所獲得苯乙烯系共聚物之數量平均分子量Mn為6.0萬。  
又，聚合率如下：St為99.6%， $\alpha$ -MeSt為46.3%。

[實施例9]

$\alpha$ -甲基苯乙烯之純化，係以與實施例3同樣方法進行。  
純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯中之酚、第三丁基鄰苯二酚之含量為檢測界限以下(2 wtppm)。苯乙烯系共聚物之製造，係以製造例2中所揭示方法進行。

所獲得苯乙烯系共聚物之數量平均分子量Mn為6.1萬。  
又，聚合率如下：St為99.7%， $\alpha$ -MeSt為46.4%。

[實施例10]

以相對於 $\alpha$ -甲基苯乙烯成為65 ppm之方式，將苯并咪喃添加於聚合原料溶液(苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、環己烷之混合溶液)中，依照製造方法2進行聚合。

[實施例11~14、比較例5~6]

將表3所示量之苯并咪喃添加於聚合原料溶液中。其他條件與實施例10相同，藉此進行製造。

[參考例1]

除使用二乙醇胺(特級，和光純藥(股)製)作為鹼性物質以外，其餘以與實施例2同樣方式進行。

[參考例2]

除使用吡啶(特級，和光純藥(股)製)作為鹼性物質以外，其餘以與實施例2同樣方式進行。

[比較例1]

將 200 ml 之  $\alpha$ -甲基苯乙烯(三井化學(股)製)置入 300 ml 分液漏斗中，添加 50 ml 氫氧化鈉(10 重量%水溶液，和光純藥(股)製)，搖動 100 次。靜置後，反覆進行 5 次僅除去水層之操作。其後，添加 50 ml 蒸餾水來代替氫氧化鈉水溶液，重複同樣操作直至水層變成中性。取出油層，不添加鹼性物質，以與實施例 2 同樣方式進行蒸餾操作。

[比較例 2]

不添加鹼性物質，以與實施例 2 同樣方式進行蒸餾操作。

[比較例 3]

$\alpha$ -甲基苯乙烯之純化係以下述方式進行：將  $\alpha$ -甲基苯乙烯儲存於儲存槽中且進行氮氣鼓泡後，使其於填充有活性氧化鋁(住化 alchem(股)製 KHD-24)之內徑 76.3 mm $\phi$ 、高度 600 mm、容積 2.5 L 之純化塔內通過。

$\alpha$ -甲基苯乙烯中之極性物質含量，係對自使  $\alpha$ -甲基苯乙烯向純化塔中通液開始經過 200 小時後的自純化塔中取出之  $\alpha$ -甲基苯乙烯進行取樣，而測定。

苯乙烯系共聚物之製造，除使用自使  $\alpha$ -甲基苯乙烯向純化塔中通液開始經過 200 小時後之  $\alpha$ -甲基苯乙烯以外，其餘以製造例 2 中所記載方法進行。

所獲得苯乙烯系共聚物之數量平均分子量  $M_n$  為 6.1 萬。又，聚合率如下：St 為 99.5%， $\alpha$ -MeSt 為 46.2%。

[比較例 4]

$\alpha$ -甲基苯乙烯之純化，係以與比較例 5 同樣方法進行。

$\alpha$ -甲基苯乙烯中之極性物質含量，係對自使 $\alpha$ -甲基苯乙烯向純化塔中通液開始經過300小時後的自純化塔中取出之 $\alpha$ -甲基苯乙烯進行取樣而測定。

苯乙烯系共聚物之製造，除使用自使 $\alpha$ -甲基苯乙烯向純化塔通液開始經過300小時後的 $\alpha$ -甲基苯乙烯以外，其餘以製造例2中所記載方法進行。

所獲得苯乙烯系共聚物之數量平均分子量Mn為6.0萬。又，聚合率如下：St為80.8%， $\alpha$ -MeSt為5.7%。

[比較例5~6]

將表3中所示量之苯并呋喃添加於聚合原料溶液中。其他條件與實施例10相同，藉此進行製造。

<評價結果>

實施例及比較例之評價結果示於表1。

[表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4
鹼性物質	NaOEt EtOH溶液	NaOEt EtOH 溶液	NaOEt EtOH 溶液	NaOH H <sub>2</sub> O 溶液
共軛酸之pKa	17	17	17	16
觸媒濃度	0.08	0.4	0.08	0.4
低分子副產物之排出	有	有	有	有
溶解性	○	○	○	△
純化效果	○	◎	○	△
	參考例1	參考例2	比較例1	比較例2
鹼性物質	(EtOH) <sub>2</sub> NH	吡啶	NaOH H <sub>2</sub> O 溶液	無
共軛酸之pKa	9	6	16	-
觸媒濃度	0.4	0.4	-	0
低分子副產物之排出	有	有	無	-
溶解性	△	○	-	-
純化效果	×	×	×	×

[表 2]

	製造方法	α-甲基苯乙烯中之極性物質含量		苯乙烯系樹脂之評價結果		
		丙酮基丙酮及 3-甲基-2-環戊 烯酮(wtppm)	苯甲醛 (wtppm)	活 性	玻璃轉 移溫度 Tg(°C)	黃色度 YI
實施例5	製造例1	<2	<2	○	131	◎
實施例6	製造例2	<2	<2	○	131	◎
實施例7	製造例2	<2	<2	○	130	◎
實施例8	製造例2	36	15	○	130	○
實施例9	製造例2	72	21	○	130	△
比較例3	製造例2	105	32	○	130	×
比較例4	製造例2	185	52	×	106	×

[表 3]

	苯并呋喃相 對於 $\alpha$ MeSt 之添加量 (ppm)	Conv.		分子量		DSC	黃色性 (YI)
		苯乙烯	$\alpha$ MeSt	$M_n \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	Tg	
實施例10	65	>99.9	50	23.8	11.3	125	○
實施例11	210	>99.9	65	26.3	12.5	131	○
實施例12	500	>99.9	72	28.7	14	133	○
實施例13	1000	>99.9	75	28.7	14	134	△
實施例14	4000	>99.9	76	28.7	14.1	134	△
比較例5	10000	>99.9	74	28.5	13.8	134	×
比較例6	0	>99.9	44	21.2	10.2	121	○

## [產業上之可利用性]

根據本發明，可無需複雜的步驟而高效率地將 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之以先前技術無法除去之微量極性物質除去，且提供高純度之 $\alpha$ -甲基苯乙烯。所獲得 $\alpha$ -甲基苯乙烯可用作工業上之聚合物製造用單體，可獲得不著色之高分子量聚合物。

### 五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種有效除去 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所存在的極性物質而具有高純度之 $\alpha$ -甲基苯乙烯。本發明揭示一種純化 $\alpha$ -甲基苯乙烯之方法，其係於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含的極性物質起反應，再將極性物質的反應物與 $\alpha$ -甲基苯乙烯分離。

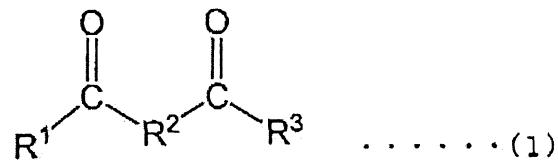
### 六、英文發明摘要：

## 十、申請專利範圍：

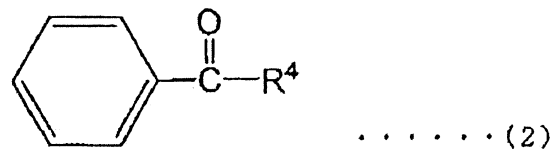
1. 一種 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，其包含：於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之極性物質反應之步驟，及將該極性物質的反應物與 $\alpha$ -甲基苯乙烯分離之步驟。
2. 如請求項1之 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，其包含：於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之極性物質反應之步驟，及將反應所生成的低沸點成分與 $\alpha$ -甲基苯乙烯和極性物質的反應物分離之步驟。
3. 如請求項1或2之 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，其包含：
  - 1) 於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含之極性物質反應之步驟；
  - 2) 將反應所生成之低沸點成分自極性物質的反應物與 $\alpha$ -甲基苯乙烯的混合物中分離之步驟；
  - 3) 自極性物質的反應物與 $\alpha$ -甲基苯乙烯的混合物中分離出 $\alpha$ -甲基苯乙烯之步驟。
4. 如請求項1或2之 $\alpha$ -甲基苯乙烯之純化方法，其包括：
  - 1) 於鹼性物質存在下使 $\alpha$ -甲基苯乙烯中所含極性物質反應之步驟；
  - 2) 將反應所生成的低沸點成分與 $\alpha$ -甲基苯乙烯的混合物自極性物質之反應物中分離之步驟；
  - 3) 自反應所生成的低沸點成分與 $\alpha$ -甲基苯乙烯之混合物中分離出 $\alpha$ -甲基苯乙烯之步驟。
5. 如請求項1至4中任一項之純化方法，其中極性物質包含含有羰基之化合物。

6. 如請求項1至5中任一項之純化方法，其中極性物質包含含有羰基之化合物、與酚及鄰苯二酚類之混合物。
7. 如請求項5或6之純化方法，其中含有羰基之化合物係以下述通式(1)或下述通式(2)所表示之化合物；

[化1]



[化2]

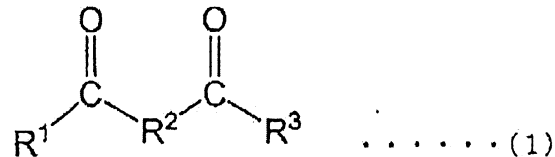


( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 各自獨立，表示氫原子或C1-6烷基， $\text{R}^2$ 表示C1-6烷基)。

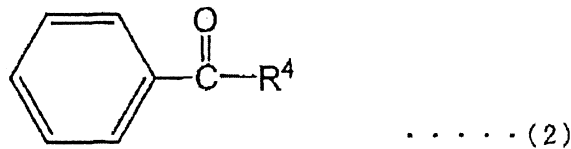
8. 如請求項7之純化方法，其中含有羰基之化合物包含選自丙酮基丙酮、3-甲基-2-環戊烯酮、苯甲醛、苯乙酮中之至少一種化合物。
9. 如請求項1至8中任一項之純化方法，其中鹼性物質之鹼度，以該鹼性物質之共軛酸之酸解離常數pKa表示，為10以上。
10. 如請求項9之純化方法，其中鹼性物質係包含鹼金屬或鹼土類金屬之鹼性化合物。
11. 一種陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯，其中以下述通式(1)所

表示之脂肪族羰基化合物與其分子內脫水縮合物之合計含量為100重量ppm以下，且以下述通式(2)所表示之芳香族羰基化合物含量為30重量ppm以下；

[化3]



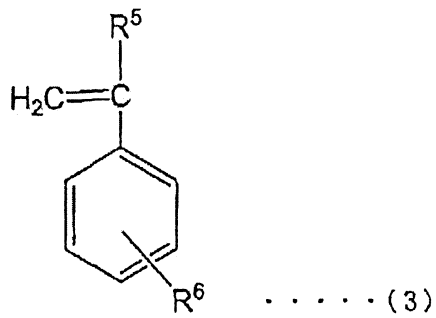
[化4]



( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 各自獨立，表示氫原子或C1-6烷基， $\text{R}^2$ 表示C1-6烷基)。

12. 如請求項11之陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯，其中進而醇、酚、鄰苯二酚類之含量為10重量ppm以下。
13. 如請求項11或12之陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯，其中進而 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物之含量小於5 ppm。
14. 如請求項11至13中任一項中之陰離子聚合用 $\alpha$ -甲基苯乙烯，其中進而苯并呋喃之含量為5~5000重量ppm。
15. 一種苯乙烯系共聚物，其係利用陰離子聚合法使請求項11至14中任一項之 $\alpha$ -甲基苯乙烯與以下述通式(3)所表示之乙烯基芳香族單體共聚合而獲得：

[化5]



(式中， $R^5$ 表示氫原子、碳數2以上之烷基或苯基， $R^6$ 表示氫原子、鹵素類、羥基、烷基、烷氧基、羧基、或鹵化烷基)。

16. 如請求項15之苯乙烯系共聚物，其黃色度(Yellow Index)值為3以下。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)