



## 五、發明說明(1)

本發明係有關雙模態橡膠及自其製得之橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物。

各種橡膠已被用以製備橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物。業界已知者係此等橡膠改質聚合物之光澤、衝擊性及剛性之平衡係依橡膠顆粒尺寸、顆粒尺寸分佈、橡膠含量及流動性質而定。典型上，包含小橡膠顆粒之聚合物具有高光澤、高剛性及低衝擊性質，而包含大橡膠顆粒之聚合物具有低光澤、低剛性及高衝擊性質。

標準橡膠(一般稱為線性丁二烯同聚物型式)不能達成獲得高光澤產物所需之小顆粒。嵌段共聚物一般導致小的橡膠顆粒，但係昂貴的。星形分支橡膠已藉由陰離子聚合反應方法產生，以便達成高度偶合，如EP-277,687所述。EP-277,687亦揭示一種橡膠改質聚合物，其含有具0.1至1.2微米(u)之體積平均直徑之輻射狀或分支之聚丁二烯橡膠顆粒及含有具1至5u之體積平均顆粒直徑之輻射狀、分支或線性橡膠之橡膠顆粒。但是，雖然此等組成物具有高光澤性，其不具有足夠之韌性及剛性。EP-418,042揭示一種使用輻射狀或星狀分支橡膠聚合物(其係已被部份偶合，且具有雙模態重量平均分子量(Mw)分佈)之橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物。一般，具有雙模態Mw分佈之橡膠典型上產生具有雙模態顆粒尺寸及寬的顆粒尺寸分佈之橡膠改質聚合物。使用此橡膠產生之橡膠改質樹脂一般具有良好之光澤、抗張屈服強度及刻痕衝擊之平衡。但是，其亦具有較低之Gardner衝擊性質及較低之整體延伸性質。另

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

外，具有窄橡膠顆粒尺寸分佈之橡膠改質聚合物具有低光澤及抗張屈服強度性質。

因此，高度期望使用具有寬但單模態橡膠顆粒尺寸分佈而且具改良抗張屈服強度之橡膠製備橡膠改質聚合物。此等聚合物具有以 Gardner 衝擊指示之增加之實際韌性及以抗張屈服強度指示之剛性之混合性質。

因此，其仍需要產生具有寬但單模態 Mw 之橡膠，其係導致寬但單模態之橡膠顆粒尺寸分佈，且具有所欲之良好實際韌性及剛性之性質。

本發明係有關一種雙模態二烯橡膠，其中該雙模態橡膠之 25 至 75 重量% 係線性，且該橡膠之 75 至 25 重量% 係分支（其係以總橡膠重量為基準計），其特徵在於該雙模態橡膠具有寬但單模態重量平均分子量分佈。

於另一方面，本發明係一種使用本發明第一方面之雙模態橡膠生產之橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物。

本發明之雙模態橡膠係比具有一不同雙模態 Mw 分佈者更具成本有效性且產生具有優異剛性、衝擊性質及實際韌性之橡膠改質聚合物。

本發明係有關雙模態二烯橡膠。有關本發明橡膠之雙模態一辭係指二不同分子結構之存在。特別地，其係指線性橡膠分子及分支橡膠分子之存在。線性橡膠分子係指直鏈聚合單體且包含未偶合及雙偶合之橡膠，其中巨聚合物鏈或臂已附接至單官能偶合劑。分支橡膠分子係指三偶合、四偶合等，其中三偶合橡膠係指具有三個附接至多官

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

### 五、發明說明(3)

能基偶合劑之聚合物鏈，且四偶合橡膠係指具有四個附接至多官能基偶合劑之臂等。典型上，分支橡膠可具有最高達10個附接至多官能基偶合劑之臂。

本發明之雙模態橡膠典型上含有從25(一般係從30，較佳係從35，更佳係從40，更佳係從45，且最佳係從50)至75(一般係至70，較佳係至65，更佳係至60，且最佳係至55)重量%之每一線性及分支之橡膠組份，其係以橡膠總重量為基準。

雙模態橡膠之特徵亦在於其具有寬但單模態重量平均分子量(Mw)分佈。有關Mw分佈之單模態一辭係指當對製得聚合物之序列部份之Mw作圖時達成之單一但寬之波峰。換言之，Mw係對聚合反應期間之不同單體轉化程度作圖。寬的Mw可藉由產生雙模態橡膠達成，如此，線性分子具有之Mw係少於(但接近)分支分子之Mw。典型上，雙模態橡膠之Mw係從100,000至350,000，其係使用凝膠滲透色譜術及聚丁烯標準測量。分支橡膠之Mw係高於線性橡膠之Mw至少25%，但係足夠接近線性橡膠之Mw，如此，似乎具有寬但單模態之Mw分佈。雖然，線性橡膠具有比分支者低之分子量，但二不同波峰非於Mw對單體轉化率作圖時達成。

雙模態橡膠之聚分散性或Mw/Mn(中Mn係數平均分子量)典型上係1.5至5.5。雙模態橡膠亦具有低的1,4-順式含量(60重量%或更低)；或高1,4順式含量(大於60重量%)。

用於製備本發明雙模態二烯橡膠之適當二烯單體包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

含烷二烯，諸如，1,3-共軛二烯，例如，丁二烯、異戊間二烯、氯丁乙烯或戊間二烯。最佳單體係1,3-共軛二烯，特別佳係1,3-丁二烯。小含量(例如，最高達10或15)重量%之其它單體(諸如，乙烯基芳族，例如，苯乙烯； $\alpha$ 、 $\beta$ -乙烯不飽和腈，諸如，丙烯腈； $\alpha$ -烯烴，諸如，乙烯或丙烯)亦可被使用，只要該橡膠符合此間所述之其它要件。

本發明之雙模態橡膠可藉由連續陰離子聚合反應方法製備，其中未被偶合、雙偶合、三偶合、四偶合等之橡膠分子被獲得。獲得所欲線性及分支橡膠顆粒之混合物之方法係熟習此項技藝者已知。另外，線性橡膠可與分支橡膠分別製得，且二者混合之。

分支橡膠及其製備方法係業界已知，且可作為本發明目的參考之。代表性之分支橡膠及其製備方法係描述於英國專利第1,130,485號案及巨分子，第II冊，編號5，第8頁(R. N. Young及C.J. Fetters)。

星狀分支聚合物(一般係指具有設計分支之聚合物)係使用多官能基偶合劑(諸如，矽酮四氯化物)或多官能基起始劑(諸如，有機金屬陰離子聚合反應起始化合物)依傳統般製備。起始劑典型上係烷基或芳基之金屬化合物，特別是具有 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_6$ 芳基或 $C_{7-20}$ 烷基芳基之鋰化合物。此等起始劑包含US-A-5,171,800及US-A-5,321,093(其在此被併入以供參考)所述之多官能基化合物。有利者係使用諸如乙烯-、丙基-、異丙基-、正-丁基-、第二丁基-、第三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

丁基-、苯基、己基-二苯基-、丁二烯基-、聚苯乙烯基之鋰或多官能基化合物六伸甲基-鋰、1,4-二鋰-丁烷、1,6-二鋰-己烷、1,4-二鋰-2-丁烯或1,4-二鋰-苯之有機鋰化合物。較佳者，起始劑係正丁基及/或第二丁基-鋰。

使用偶合劑製備丁二烯聚合物之方法係例示於美國專利第 4,183,877; 4,340,690; 4,340,691及3,668,162，而使用多官能基起始劑之丁二烯聚合物之方法係描述於美國專利第 4,182,888; 4,264,749; 3,668,263及3,787,510。

本發明另一方面係有關橡膠改質之單亞乙烯基芳族聚合物。單亞乙烯基芳族橡膠改質之聚合物係自一或多個乙烯基芳族單體衍生。代表性之乙烯基芳族單體包含苯乙烯、烷基取代之苯乙烯，諸如， $\alpha$ -烷基-苯乙烯，例如， $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -乙基苯乙烯；環取代之苯乙烯，例如，乙烯基甲苯，特別是對-乙烯基甲苯、鄰-乙基苯乙烯及2,4-二甲基苯乙烯；環取代鹵代-苯乙烯，諸如，氯苯乙烯，2,4-二氯-苯乙烯；以鹵素及烷基取代之苯乙烯，諸如，2-氯-4-甲基苯乙烯、乙烯基蒽及其等之混合物。較佳之苯乙烯及/或 $\alpha$ -甲基苯乙烯被作為乙烯基芳族單體，但最佳係苯乙烯。

共單體可與乙烯基芳族單體混合使用，較佳含量係可聚合單體混合物之最高達40重量%。代表性共單體包含不飽和腈，諸如，丙烯腈；烷基丙烯酸酯及烷基甲基丙烯酸酯，諸如，甲基甲基丙烯酸酯或正丁基丙烯酸酯；乙烯不飽和羧酸；及乙烯不飽和羧酸衍生物，包含酞及醯亞胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

，諸如，馬來酸酐及N-苯基馬來醯亞胺。

溶於乙烯基芳族單體內之雙模態橡膠之含量係依最終橡膠強化聚合物產物內之所欲橡膠濃度、聚合反應期間之轉化程度及溶液之黏度而定。雙模態橡膠之典型使用量係使橡膠強化聚合物產物含有2至20%(較佳係3至17%，更佳係3至15重量%)之橡膠，其係以乙烯基芳族單體及橡膠組份之總重量為基準，表示為橡膠或橡膠等化物。此間使用之“橡膠”或“橡膠等化物”一辭係意指，對於橡膠同聚物(諸如，丁二烯)，簡單地橡膠含量，且對於共聚物，係自同聚合時形成橡膠聚合物之單體組成之共聚物之量，諸如，對於丁二烯-苯乙烯共聚物，係共聚物之丁二烯組份之量。

乙烯基芳族單體之聚合反應可於起始劑(包含過氧化物起始劑，諸如，過酯，例如，第三丁基過氧丁酯及第三丁基過氧乙酯、二苯甲醯基過氧化物、二月桂醯基過氧化物、1,1-雙第三丁基過氧環己烷、1,3-雙第三丁基過氧-3,3,5-三甲基環己烷及二-枯基過氧化物)存在中進行。光化學起始技術可被使用(若有的話)。較佳起始劑包含二苯甲醯基過氧化物、第三丁基過氧苯甲酸酯、1,1-雙第三丁基過氧環己烷及第三丁基過氧乙酯。起始劑之使用量係每100萬份乙烯基芳族單體為0至2000(較佳係100至1500份重量)。

另外，溶劑亦可被使用，包含芳族及被取代之芳族烴，諸如，苯、乙基苯、甲苯、二甲苯等；5或更多個碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

原子之被取代或未被取代之直鏈或分支鏈之飽和脂族物，諸如，庚烷、己烷、辛烷等；及具有5-6個碳原子之脂族環或被取代之脂族環烴，諸如，環己烷。較佳溶劑包含被取代之芳族化物，最佳係乙基苯及二甲苯。溶劑之一般使用量係以溶液重量為基準係最高達35重量%(較佳係2至25重量%)。

其它物料亦可存在於乙烯基芳族單體之聚合反應內，包含塑化劑，例如，礦物油；流動促進劑，潤滑劑，抗氧化劑，催化劑，脫模劑或聚合反應阻劑，諸如，鏈轉移劑，包含烷基硫醇，例如，正十二烷基硫醇。若被使用，鏈轉移劑之典型存在量係以聚合反應混合物之總重量為基準係0.001至0.5重量%。

乙烯基芳族單體之聚合反應較佳係於一或多個實質上線性之層形化流或所謂栓流型式之反應器內進行，如美國專利第2,727,884號案所述。

生產橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物之整體聚合反應方法之技術及用以生產所欲平均顆粒尺寸所需條件係熟習此項技藝者所知。

聚合反應進行之溫度係依據特定組份而定，特別是起始劑，但一般係60至190°C變化之。

形成產物之交聯及未反應單體及任何溶劑(若使用時)及其它揮發性物料之移除有利者係使用傳統技術進行，諸如，使聚合反應混合物引入排氣室內，於升高溫度(例如，200至300°C)且於真空下閃蒸掉單體及其它揮發物質，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

使其自排氣室移除。

此間使用時，體積平均顆粒尺寸係指橡膠顆粒之直徑，包含橡膠顆粒內之單亞乙烯基芳族聚合物之所有吸留物。體積平均顆粒尺寸及分佈可使用傳統技術測量，諸如，Coulter Counter™或電子透射顯微成像分析。大顆粒係使用50u管測量。

於製備橡膠改質聚合物所用之雙模態橡膠產生寬的單模態顆粒尺寸分佈。達成之體積平均顆粒尺寸係依所欲尺寸而定，且可使用已知技術改質。典型地，體積平均顆粒尺寸係從0.3(一般係從0.4，較佳係從0.5，更佳係從0.6，更佳係從0.7，且最佳係從0.8)至8(一般係至7，較佳係至6.5，更佳係至6，更佳係至5，且最佳係至4)u。

於本發明之一實施例中，高衝擊聚苯乙烯(HIPS)組成物被製得，其包含聚合之乙烯基芳族單體，且分散之橡膠顆粒具有寬的顆粒尺寸分佈。橡膠顆粒尺寸係依聚合物產物之所欲剛性及衝擊性質而定。對於HIPS組成物，橡膠顆粒典型範圍係0.8至8u。

另外，本發明可用於製備丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)型之組成物，其中烯基腈(一般係丙烯腈)係作為共單體。對於ABS組成物，顆粒典型範圍係0.3至4u。

由於剛性及韌性之優異平衡，此等橡膠改質組成物可用於各種不同應用，諸如，消費性電子產品、食品包裝、小的家庭用器具、玩具及傢俱。

(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： 雙模態橡膠及由該橡膠製得之橡膠改質高衝擊性單亞乙烯芳族聚合物 )

本發明係有關一種雙模態橡膠，其特徵在於該雙模態橡膠係線性及分支之橡膠分子之組成物，且具有廣但單模態之Mw分佈，及自其製得之橡膠改質聚合物。

英文發明摘要 (發明之名稱： BIMODAL RUBBERS AND RUBBER MODIFIED HIGH IMPACT MONOVINYLDENE AROMATIC POLYMERS PRODUCED THEREFROM )

The present invention is related to a bimodal rubber characterized in that the bimodal rubber is a composition of linear, and branched rubber molecules, and has a broad, yet monomodal Mw distribution and rubber modified polymers produced therefrom.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

02/27/10

申請日期	89.5.6
案 號	89108613
類 別	105F 36/001, 299/02

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

# 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	雙模態橡膠及由該橡膠製得之橡膠改質高衝擊性單亞乙 烯芳族聚合物
	英 文	BIMODAL RUBBERS AND RUBBER MODIFIED HIGH IMPACT MONOVINYLLIDENE AROMATIC POLYMERS PRODUCED THEREFROM
二、發明 人	姓 名	(1)米梅特·迪米羅斯 (2)大衛·雪拉德 (3)約瑟 M. 里哥
	國 籍	(1)荷 蘭 (2)美 國 (3)西班牙
	住、居所	(1)美國密西根州密德蘭市·杜皮羅道2866號 (2)美國密西根州密德蘭市·東巴克路4158號 (3)荷蘭海根特·維拉街31號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·陶氏全球科技股份有限公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·華盛頓街1790號大樓
	代 表 人 姓 名	諾雷恩 D. 瓦瑞克

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

第89108613號專利申請案申請專利範圍修正本93年4月30日

1. 一種橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物，其係由乙烯基芳族單體及一具有二個不同分子結構之二烯橡膠所製得，其中該雙模態橡膠之25至75重量%係線性結構，且其之75至25重量%係分支結構，其特徵在於該二烯橡膠具有寬但單模態重量平均分子量分佈，且具有分支結構之橡膠之Mw係高於具有線性結構之橡膠之Mw。
2. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物，其中該橡膠係丁二烯之同聚物。
3. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物，其具有100,000至350,000之Mw，其係使用凝膠滲透色譜術及聚丁二烯標準測量。
4. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物，其中該乙烯基芳族單體係苯乙烯。
5. 如申請專利範圍第4項之橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物，其中該橡膠係以具有0.8至8 $\mu$ 之體積平均顆粒尺寸之顆粒分散。
6. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物，其中該乙烯基芳族聚合物係與丙烯腈共聚合。
7. 如申請專利範圍第6項之橡膠改質單亞乙烯基芳族聚合物，其中該橡膠係以具有0.3至4 $\mu$ 之體積平均顆粒尺寸之顆粒分散。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂