

發明專利說明書

20041343/

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92130699

※申請日期：92年11月03日

※IPC分類：C08G 59/00

C08J 5/00

壹、發明名稱：

(中) 聚氧化甲烯共聚物類、彼之製備及用途

(外) Polyoxymethylene copolymers, their preparation and use

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 帝可納有限公司

(英) TICONA GMBH

代表人：(中) 1. 吉哈德 奧米奇 2. 湯瑪斯 蘭維

(英) 1. AULMICH, GERHARD 2. LENDVAI, TOMAS

地 址：(中) 德國凱爾史德貝克

(英) D-65451 Kelsterbach, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 卡爾 弗瑞里奇 繆克

(英) MUCK, KARL-FRIEDRICH

地 址：(中) 德國維斯巴登 D 六五二〇七奇尼特路七號

(英) Schnitterweg 7, D-65207 Wiesbaden, Germany

2. 姓 名：(中) 克羅斯 柯茲

(英) KURZ, KLAUS

地 址：(中) 德國克斯達貝克魯道夫街二 A 號

(英) Rudolf-Breitscheid-Straße 2a, 65451 Kelsterbach, Germany

3. 姓 名：(中) 麥可 賀夫莫凱

(英) HOFFMOCKEL, MICHAEL

地 址：(中) 德國尼登賀森蘭茲哈納維格十八 B 號

(英) Lenzahner Weg 18B, 65527 Niedernhausen, Germany

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

發明專利說明書

20041343/

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92130699

※申請日期：92年11月03日

※IPC分類：C08G 59/00

C08J 5/00

壹、發明名稱：

(中) 聚氧化甲烯共聚物類、彼之製備及用途

(外) Polyoxymethylene copolymers, their preparation and use

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 帝可納有限公司

(英) TICONA GMBH

代表人：(中) 1. 吉哈德 奧米奇 2. 湯瑪斯 蘭維

(英) 1. AULMICH, GERHARD 2. LENDVAI, TOMAS

地 址：(中) 德國凱爾史德貝克

(英) D-65451 Kelsterbach, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 卡爾 弗瑞里奇 繆克

(英) MUCK, KARL-FRIEDRICH

地 址：(中) 德國維斯巴登 D 六五二〇七奇尼特路七號

(英) Schnitterweg 7, D-65207 Wiesbaden, Germany

2. 姓 名：(中) 克羅斯 柯茲

(英) KURZ, KLAUS

地 址：(中) 德國克斯達貝克魯道夫街二 A 號

(英) Rudolf-Breitscheid-Straße 2a, 65451 Kelsterbach, Germany

3. 姓 名：(中) 麥可 賀夫莫凱

(英) HOFFMOCKEL, MICHAEL

地 址：(中) 德國尼登賀森蘭茲哈納維格十八 B 號

(英) Lenzahner Weg 18B, 65527 Niedernhausen, Germany

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2002/11/05 ; 102 51 332.5 ☒有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關新穎共聚氧化甲烯，且也有關彼等的製備及用途，特別是用為射出成型和擠塑用之模製組成物，以用來製造任何類型的模製品。

【先前技術】

聚氧化甲烯（也在下文也稱為“POM”）為一種具有良好機械性質的高性能聚合物。不過，其韌性對於某些應用而言不能令人滿意，且因而於某些應用中，要在POM中添加衝擊改質劑。此等的例子為彈性體型聚胺基甲酸酯。

先前已有嘗試經由其一成分的控制摻加而影響POM的衝擊強度者。不過，到目前為止，此等嘗試都為不成功者。

頃發現有一種方法可促成所選其成分摻成到POM內且其可得到經衝擊改質的嵌段共聚物。

【發明內容】

本發明提出包含具有式I結構重複單位的聚氧化甲烯嵌段及具有式II結構單位的嵌段之共聚物



此處 R^1 為衍生自羥基終端的脂族或環脂族低聚物或聚合物

(2)

之二價基，其在恰當處，在鏈中具有醚基及/或羰氧基，且

X為至少10之整數。

本發明共聚物包含由均一或共聚氧化甲烯所構成的嵌段式II嵌段。

於本發明共聚物中，以共聚物為基準由均一或共聚氧化甲烯所構成的嵌段之比例當為70至99重量%，較佳者80至95重量%，且式II結構重複單位的比例常為1至30重量%，較佳者為5至20重量%。

該聚氧化甲烯嵌段（“POM 嵌段”）通常未分支的線型嵌段，其通常含有至少80重量%，較佳者至少90重量%的氧化甲烯單位（ $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）。

於本發明共聚物中，POM 嵌段的分子量可在廣範圍內變異。X典型地係在從500至10,000，較佳者從1,500至5,000的範圍內。

於本文中“聚氧化甲烯嵌段”一語不僅涵蓋衍生自甲醛或其環狀低聚物，例如三氧雜環己烷（trioxane）、四氧雜環辛烷（tetroxane）的均聚物之嵌段，而且也涵蓋衍生自共聚物成分之嵌段。

衍生自共聚物成分的嵌段為衍生自甲醛或其環狀低聚物，特別是衍生自三氧雜環己烷，及自環醚類。自環縮醛類，及/或自線型聚縮醛類等之聚合物成分。此等嵌段係經安排在嵌段共聚物的末端及/或經摻加在式II 嵌段之間。

(3)

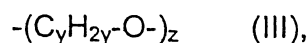
此等均一或共一聚氧化甲烯嵌段的製備本身皆為諳於此技者所知者，且都在文獻中有述及。

均聚物嵌段通常衍生自甲醛或三氧雜環己烷透過聚合反應，較佳者在適當觸媒存在中而得。

於本發明嵌段共聚物中，較佳者為共聚物嵌段，特別是除了 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 重複單位以外也含有以共聚物嵌段為基準多達 50 莫耳%，較佳者 0.1 至 20 莫耳%，且特別者為從 0.5 至 10 莫耳%的其一成分，例如衍生自環氧乙烷、1, 2-環氧丙烷、1, 2-環氧丁烷、1, 3-環氧丁烷、1, 3-二氧雜環己烷、1, 3-二氧雜環戊烷、及 1, 3-二氧雜環庚烷。

特別較佳者為該嵌段共聚物中含有具有 99.5 至 95 莫耳%式 I 結構重複單位，較佳者衍生自三氧雜環己烷之聚氧化甲烯嵌段，及 0.5 至 5 莫耳%衍生自上述共單體之一的結構重複單位。

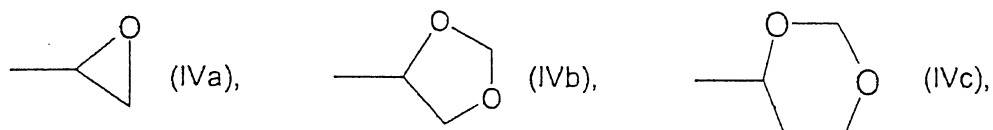
較佳者為其中該聚氧化甲烯嵌段不僅含有式 I 結構重複單位，而且含有式 III 結構重複單位之共聚物



此處 y 為 2 至 4 的整數，且 z 為 1 至 3 的整數。

其他適當的 POM 嵌段為含有下述結構重複單位者：例如經由將三氧雜環己烷與上述諸環醚之一及一第三單體，較佳者式 $\text{R}^2-\text{CH}_2-\text{Z}-\text{CH}_2-\text{R}^{2'}$ 雙官能化合物反應製備成者，該式中 R^2 和 $\text{R}^{2'}$ 彼此獨立地為式 IVa、IVb、或 IVc 之基

(4)



其中 Z 爲一化學鍵，-O-，或 -O-R³-O-（R³=C₂-C₈-伸烷基或 C₂-C₈-伸環烷基）。

較佳的此類型單體爲伸乙基二去水甘油、二環氧丙基醚、及由環氧丙基化合物和甲醛、二氧雜環己烷、或三氧雜環己烷以 2:1 的莫耳比構成的二醚類，以及由 2 莫耳環氧丙基化合物和 1 莫耳具有 2 至 8 個碳原子的脂族二醇所構成的二醚類，例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、環丁烷-1,3-二醇、1,2-丙烷二醇、或環己烷-1,4-二醇的二環氧丙基醚、或二甘油二甲縮醛、等僅爲其一些例子。

除了式 I 結構重複單位及，恰當者，其他 POM 嵌段所含共成分之外，本發明嵌段共聚物含有經共價鍵結到 POM 嵌段的上面所定義的式 II 結構重複單位。

非常一般地，式 II 結構重複單位係衍生自其鏈中於恰當處含有醚基及 / 或羰氧基的羥基終端脂族或環脂族低聚物或聚合物。

此等可爲二價直鏈型或支鏈型低聚物或聚合物型羥基，其較佳者含有乙烯型不飽和鍵，例如從羥基末端聚丁二烯衍生的基。不過，彼等也可爲脂族及 / 或環脂族聚醚低聚物或聚醚聚合物，或爲脂族及 / 環脂族聚酯低聚物或聚

(5)

酯聚合物，此等都可具有羥基末端。

爲本說明目的而言，術語“低聚物”含有5至10個連接的結構重複單位，例如乙二醇單位之聚合物。爲本說明之目的而言，將具有十個以上連接的結構單位之聚合物稱爲“聚合物”。

於沒有採用任何特殊理論之下，假設此等低聚物或聚合物都是透過鏈轉移反應摻加到POM嵌段之內。

此等低聚物或聚合物可爲未經取代者，或可具有加添的脂族及/或環脂族取代基。

取代基的例子爲具有1至6個碳原子的烷基，或具有5至6個環碳原子的環烷基。

形成式II 嵌段的基礎之低聚物或聚合物之例子爲聚伸烷基醚，例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚（乙二醇）（丙二醇）或聚四氫呋喃；及羥基末端聚丁二烯。

較佳的共聚物爲含有式I、II、與，恰當處，III 結構重複單位者，此處 R^1 爲 $-(C_mH_{2m}-O-)_r-C_mH_{2m}-$ 基， m 爲2至4之整數，且 r 爲20至1,500；較佳者50至1,000之整數。

非常特別較佳者爲其中 m 爲2之共聚物。

本發明共聚物之製備係基於下述發現：若在聚合過程中，可以將所得均一或共聚氧化甲烯保持在溶液中，或至少保持在具有足夠細微的分布以促使此等嵌段的摻加之狀況，就有可能完成有結構重複單位的嵌段之摻和。

於常用的聚合條件，例如70 °C 和大氣壓之下，所得POM會從反應溶液沈澱出來，且對於其他成分經由聚合反

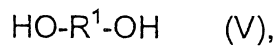
(6)

應之均勻摻加造成嚴重的阻礙。

氧化甲烯聚合物在高壓和高溫下的大塊聚合已在先前述及，例如在 EP-A-080,656 或 DE-A-44 31 575 之中。不過，此等文件都沒有表明嵌段共聚物的製備。

本發明因而也提出一種上面所定義的含有式 I 和 II 結構重複單位的共聚物之製備方法，其包括下列諸步驟：

i) 從形成 $-O-CH_2-$ 單位的單體與式 V 單體一起



此處 R^1 為上面所定義者；加上常用來聚合形成 $-O-CH_2-$ 單位的單體之觸媒，及，恰當者，與一溶劑，及/或調節劑一起形成起始進料，及

ii) 在從 120 至 300 °C 的溫度和 2 至 500 巴的壓力下進行共聚合反應。

形成 $-O-CH_2-$ 單位的單體，及式 V 單體，之例子已在上文中稍早處列述出。

於大塊聚合中，聚合混合物較佳者係呈液體形式；不過取而代之者，也可以在惰性溶劑中進行操作。此等溶劑的例子為脂族、環脂族、或鹵化脂族烴類，或二醇醚類。

嵌段共聚物的分子量可以恰當處，利用 POM 製備中常用的調節劑，或利用式 V 共成分所具分子量的選擇，予以調整。

可以使用的調節劑之例為縮醛類和，分別地，單羥基

(7)

醇的甲縮醛、醇類本身，或少量水，作為鏈轉移劑。調節劑的常用量為高達10,000ppm，較佳者為從10至3,000ppm。

可以使用的觸媒或起始劑為聚氧化甲烯製備中常用的陽離子起始劑。此等的例子為質子酸，如氯化或氯化烷基-和芳基-磺酸，如三氟甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸酐、或雜多酸，如鎢磷酸、或路以士酸（Lewis acid），如三氯化錫、五氟化砷、五氟化磷、和三氟化硼，以及彼等的複合化合物和似鹽化合物，如三氟化硼-醚合物和六氟磷酸三苯基甲基酯。

觸媒或起始劑的常用量為從0.01至1,000ppm，較佳者從0.03至10ppm。

根據本發明，聚合區中的壓力和溫度之選擇為使得單體和聚合物都均勻或細微分散的分布，較佳者彼此完全溶解或至少足夠細微地分布之狀況存在以得到具有使共成分均勻摻加的可能性之分散液。此為上面對反應壓力和反應溫度所給數值之情況。

該共聚合反應較佳者係在從130至200℃的溫度和5至50巴的壓力下進行。

聚合時間可在廣範圍內變異，且典型地係在從0.1至20分鐘的範圍內。聚合時間較佳者為0.4至5分。

該共聚合可在已知用的聚氧化甲烯的製備中之反應器內進行。典型地，係使用靜型混合器設計的管狀反應器，該反應器具有可控制溫度及壓密性設計。

(8)

於聚合之後，將聚合混合物進一步以常用方式處理。聚合之後常接著將混合物抑活化，脫揮發分，及混煉。

抑活化係透過在反應混合物中添加抑活化劑而進行。此等的例子為氨、胺類、醇類、或鹼性反應鹽類。

於本發明方法一特別具體實例中，在製備程序之後，係用水及/或水溶性醇，如甲醇，在從30至100℃，較佳者從50至80℃下處理所得嵌段共聚物。其結果為對經物理地結合在反應混合物內的嵌段成分和單體殘基進行萃取，使得模製物的機械性質獲得改良。

此等步驟皆為諳於此技者所知且載於，例如，EP-A-080656之中者。

較佳的嵌段共聚氧化甲烯具有至少150℃的熔點且其分子量（數平均分子量） M_n 的範圍為從50,000至300,000，較佳者為從70,000至200,000。

特別較佳者為經末端安定化的聚氧化甲烯，其在鏈的末端含有烷氧基、甲酸根、羥基伸烷基、或二或更多此等基之組合。

所用的嵌段共聚甲烯通常具有1至50cm³/10min的熔融指數（MVR 190-2.16，ISO 1133）。

本發明嵌段共聚氧化甲烯可用於任何類別的模製物，特別是利用射出成型或擠塑機加工者。

本發明也提出該嵌段共聚物對於上述目的之用途。

由於該嵌段共聚物內在地含有式II撓性成分，因此常不需要用到衝擊改質劑，例如，彈性體聚胺基甲酸酯。不

(9)

過，於特別情況中，依預期應用而定，可能宜於添加此種成分。

本發明嵌段共聚物可包括本身為已知的其他添加劑，彼等的添加可與嵌段共聚物的製備同時進行，或可緊接在其後進行。

添加劑的例子為加工助劑，例如抗氧化劑、酸清除劑、甲醛清除劑、UV安定劑、熱安定劑、黏著促進劑、潤劑、成核劑、或脫模劑、填料、強化材料、或抗靜電劑；或使模造組成物具有合意性質的添加劑，例如染料及/或顏料，及/或提供電傳導性的添加劑；或者此等添加劑的混合物，不過，此處不打算對所提例子的範圍給予限制。

本發明嵌段共聚物可經由將細粒子，例如經粉碎或造粒的成分混合，緊接著熱塑性加工，或經由將諸成分置於適用於該目的的可加熱型混合裝置中混合而進行加工。適當的混合裝置和適當的混合方法都有載於，例如下述者之中：Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, 27th Edition 1998, pp. 202-217，其以引用方式併於本文。

有利的加工溫度常為在從180至230 °C，有利者從190至210 °C的範圍內。

下面諸實施例係用以闡明，但不限制，本發明。彼等所給的量數據都是以重量份計者，除非只有不同表明。

通用操作規範

(10)

將液體三氧雜環己烷於有加入甲縮醛的二氧雜環戊烷，以及平均分子量為35,000（數平均分子量）的聚乙二醇（PEG）在管狀反應器內，加入三氟甲烷磺酸作為起始劑，於80℃下進行共聚合。該共聚合反應係在155℃和25巴壓力下進行。

於1.5分鐘之後，經由添加三乙胺終止共聚合反應，且在185℃下15分鐘移除不穩定的鏈末端。經由在反應器出口，於殘留單體的實質蒸發之下，以模面切割製成多孔型丸粒。

表1示出單體，彼等的用量，及所得共聚物之性質。

用甲醇洗滌產物以移除掉黏附的殘留單體。將所得經萃取的產物擠塑加工成為模製品。

於另一萃取步驟中，在碾磨成500微米顆粒直徑之後，用甲醇在60℃萃取產物20分鐘。離心分離掉甲醇，並使用擠塑機將聚合物脫揮發分和擠塑。

(11)

表 1： 所製備的共聚物之組成

實施例 No.	三氧雜 環己烷 (重量 %)	二氧雜環 戊烷 (重量 %)	反應混合物 中的 PEG (重量 %)	起始劑 濃度 (ppm)	MVR (cm ³ / 10min)
1.1	91.6	3.4	5	5	4.88
1.2	91.6	3.4	5	6	5.03
1.3 ¹⁾	91.6	3.4	5	6	11.93
2	86.6	3.4	10	8	32

1) 經由用甲醇熱萃取進行收拾處理

所得嵌段共聚物的 PEG 含量係以 ¹H NMR 光譜術測定。樣品係經溶解在六氟異丙醇 (HFiP-D₂) 中且在 310K 下研究。

用本發明嵌段共聚物製成的模製物所具機械性質係按下述測定：

斷裂抗張應力：ISO 527-2

屈服應力：ISO 527-2

缺口抗衝擊強度：EN ISO 179-1

斷裂抗張應變：ISO 527-2

屈服應變：ISO 527-2

彈性模數：ISO 527-2

密度：EN ISO 1183-1

體積熔融指數 MVR 192/2.16，8cm³/min: EN ISO 1133。

(12)

檢驗結果列於下面表2之中。

表2：共聚氧化甲烯和比較例所具性質

實施 例 No.	PEG 含量 (³)	斷裂 抗張 應力 (MPa)	屈服 應力 (MPa)	缺口抗 衝擊強 度 (kJ/m ²)	斷裂 抗張 應變 (%)	屈服 應變 (%)	彈性 模數 (MPa)	密度 (克 / 升)
1.1	4.28	50.95	59.1	9.55	39.67	13.67	2027	1.393
1.3	2.69	58.21	61.8	10.34	26.71	12.03	2434	n.d.
2	10.81	46.82	53.5	6.5	37.19	10.57	1958	1.385
V1 ¹⁾	-	52.8	64.4	7.12	35.7	10.5	2650	1.41
V2 ²⁾	-	n.d.	53	12	32	9	2100	1.39

¹⁾ 市售 POM: Hostaform^R C9021

²⁾ 市售經衝擊改質的 POM; Hostaform^R S9063

³⁾ 以 ¹H NMR 測定

伍、中文發明摘要

發明之名稱：聚氧化甲烯共聚物類、彼之製備及用途

本發明述及含有具式 I 結構重複單位的嵌段和具式 II 結構單位的嵌段之共聚物



此處 R^1 為衍生自羥基末端脂族或環脂族低聚物或聚合物之二價基，於恰當處，鏈中具有醚基及/或羰氧基，且 X 為一至少為 10 的整數。

該共聚物可用來製造模製品。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

Polyoxymethylene copolymers, their preparation and use

Copolymers are described containing blocks of the structural repeat units of the formula I and blocks containing structural units of the formula II



where R^1 is a divalent radical derived from a hydroxy-terminated aliphatic or cycloaliphatic oligomer or polymer which, where appropriate, has ether groups and/or carbonyloxy groups in the chain, and x is a whole number, at least 10.

The copolymers may be used for producing moldings.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種共聚物，其包含式 I 結構重複單位的聚氧化
 甲烯嵌段和式 II 結構重複單位的嵌段

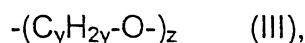


其中 R^1 為衍生自羥基終端的脂族或環脂族寡聚物或聚合物
 之二價基，其適宜地在鏈中具有醚基及/或羰氧基，且

x 為至少 10 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之共聚物，其中 x 為從 500 至
 10,000，較佳者 1,500 至 5,000 之整數。

3. 如申請專利範圍第 1 項之共聚物，其中該聚氧化甲
 烯嵌段除了該式 I 結構重複單位之外，亦含有式 III 結構
 重複單位



其中 y 為 2 至 4 之整數，且 z 為 1 至 3 之整數。

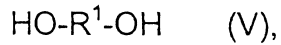
4. 如申請專利範圍第 1 項之共聚物，其中 R^1 為 - ($C_mH_{2m}-O-$)_r- C_mH_{2m} -基， m 為 2 至 4 之整數，且 r 為 20 至
 1,500，較佳者 50 至 1,000 之整數。

5. 如申請專利範圍第 4 項之共聚物，其中 m 為 2。

6. 一種製備申請專利範圍第 1 項之共聚物之方法，其
 包含下列步驟：

(2)

i) 從形成 $-O-CH_2-$ 單位的單體與式 V 單體



其中 R^1 為申請專利範圍第 1 項中所定義者，與聚合形成 $-O-CH_2-$ 單位的單體所慣用的觸媒，及，恰當地，與溶劑，及 / 或調節劑一起形成起始進料，及

ii) 在從 120 至 300 °C 的溫度和從 2 至 500 巴的壓力下進行共聚合反應。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中在製備之後，使用水及 / 或水溶性醇在從 30 至 100 °C，較佳者從 50 至 80 °C 下處理所得之嵌段共聚物。

8. 一種申請專利範圍第 1 項之共聚物用於製造模製品之用途。

柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式： 無