

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）

申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

2000年06月27日

09/604,140

☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

- 3 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝訂線

五、發明說明(1)

本發明之背景

當從反應溶液中單離時，共聚物及三聚物為不同組合物及分子量之化合物的混合物。一般，其包含小量的起始物及副產物，其在最終聚合物中為不想要的。該聚合物混合物從溶劑或溶劑混合物中藉著添加該混合物到非溶劑中而沉澱，該非溶劑例如：水、己烷、庚烷、辛烷、石油醚或其混合物。然後該混合物在空氣或氮氣壓中乾燥。本發明之目的係關於一種純化該聚合物的方式。

戴維森(Davidson)在美國專利5,945,251中揭示一種純化聚羥基苯乙烯聚合物的方式，是添加胺、親水性溶劑、疏水性溶劑、及水到該聚合物中；分離水相；然後移除親水性溶劑及疏水性溶劑，形成被純化的聚合物。

尚皮尼(Zempini)等人在美國專利5,789,522及美國專利5,939,511中，從酚系樹脂中萃取不純物，是將該樹脂溶解於光阻溶劑中並且從中萃取水溶性的不純物。

本揭示之摘要

本發明提供一種新穎的方法，用來改進從甲醇中沉澱而聚合之聚合物中間體的玻璃轉換溫度。對本發明之方法處理敏感的該聚合物為4-烷氧基苯乙烯的聚合物。然後該4-烷氧基苯乙烯聚合物被水解或轉酯化為含4-羥基苯乙烯之聚合物，用於漆料、樹脂、增稠劑及光阻組合物中。該方法為超越習知技藝的一種改進，並且相當有效率。特定地，本發明提供一種從粗製聚合物混合物中移除未反應單體、低分子量聚合物及類似物的方法。許多分析方法可

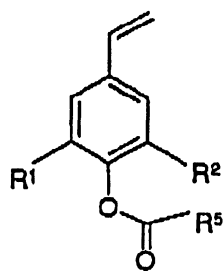
五、發明說明(2)

用來定量聚合物在純度上的改進。在某些實例中，平均分子量、核磁共振、色層分析及玻璃轉換溫度，在某些分子及特色支鏈中都為有效的。

如前述地，在聚合之後的粗製聚合物從醇中以過濾、離心、傾析或類似法分離。根據本發明之方法，聚合物在甲醇中再成淤漿，並且固體從甲醇中分離。只要需要移除在甲醇中比所要聚合物更可溶之副產物及低分子量物質，此步驟可被重覆。

本發明之詳細敘述

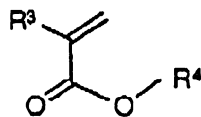
本發明提供一種改進的方法，用於單體I之聚合物組合物，



I;

為均聚物及/或一般與一或多個下列單體一起：

具有式II的丙烯酸酯單體：



II;

及/或與一或多個乙烯系不飽和可共聚單體一起，即：苯乙烯、4-甲基苯乙烯、第三-丁基苯乙烯、丙烯酸環己酯、丙烯酸第三-丁酯、甲基丙烯酸第三-丁酯、順丁烯二酸酐、

五、發明說明 (3)

順丁烯二酸二烷酯、反丁烯二酸二烷酯及氯乙烯和類似物。

其中

i) R^1 及 R^2 可為相同或不同的，並且獨立選自下列組群：

氫；

氟、氯或溴；

具有式 $C_nH_xF_y$ 之烷基或氟烷基，其中 n 為從 1 至 4 的整數， x 及 y 為從 0 至 $2n+1$ 的整數，且 x 及 y 的總和為 $2n+1$ ；及

苯基或甲苯基；

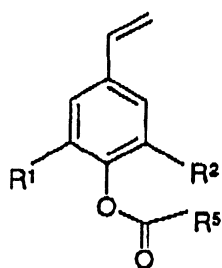
ii) R^3 可選自下列組群：

氫；及

甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-丁基、異-丁基或第三-丁基；

iii) R^4 可為甲基、乙基、正-丙基、異-丙基或第三-丁基；且

iv) R^5 可為甲基或乙基及具有 1 至 4 個碳原子的烷基，一般將式 I 之單體：

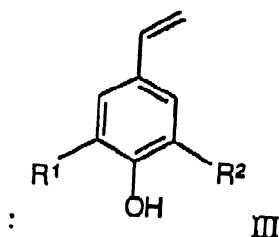


I;

或式 I 之單體及/或單體 II、及/或一或多個該可共聚單體，在醇系溶劑中及自由基引發劑的存在下、在適當的溫度中

五、發明說明(4)

，加以適當的聚合條件而製造，在一段足夠的時間內產生聚合物之相對應組合物。在本發明之方法純化之後，經純化之聚合物被水解或轉酯化為含式III單體的聚合物：



將(1)在該醇系溶劑中的該聚合物加以轉酯化的條件，於催化量的鹼催化劑存在下、在適當的溫度中，使得形成之轉酯化副產物酯從反應混合物中被連續地移除，形成I之均聚物、或I、II及該可共聚單體的共聚物，或

(2)以強酸對該聚合物加以酸性水解。然後該聚合物可選擇地通過一個離子交換床，以移除該鹼或酸催化劑；

用於聚合的醇系溶劑為具有1至4個碳原子的醇，並且選自包含甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、第三-丁醇及其組合。所用之溶劑份量並不重要，並且可以是能完成所要最終結果的任何份量。

用於聚合之自由基引發劑可以是能達到所要最終結果的任何引發劑。該引發劑可選自包含2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊烷腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁烷腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷羰基腈)、過氧基-2-乙基己酸第三-丁酯、過氧基特戊酸第三-丁酯、過氧基特戊酸第三-戊酯、二異壬醯基過氧化物、癸醯基過氧化物、丁

五、發明說明(5)

二酸過氧化物、過氧基二碳酸二(正-丙基)酯、過氧基二碳酸二(第二-丁基)酯、過氧基二碳酸二(2-乙己基)酯、第三-丁基過氧基新癸酸酯、2,5-二甲基-2,5-(2-乙己基過氧基)己烷、第三-戊基過氧基新癸酸酯及其組合物。

該引發劑一般是選自包含2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊烷脒)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷脒)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁烷脒)、1,1'-偶氮雙(環己烷羰基脒)、過氧基-2-乙基己酸第三-丁酯、過氧基特戊酸第三-丁酯、過氧基特戊酸第三-戊酯及其組合。

聚合的條件是不重要的，並且可以是能產生所要最終結果的任何溫度及壓力。通常，溫度是從約30°C至約100°C，較佳是從約40°C至約100°C，並且最佳是從約45°C至約90°C。壓力可以是大气壓、小於大气壓或大於大气壓。聚合的時間並不重要，但是通常進行超過至少一分鐘的時間，以產生聚合物之相對應組合物。

在步驟(I)的轉酯化中，在醇系溶劑中、於催化量的鹼催化劑存在下，來自步驟(a)的粗製聚合物被加以該轉酯化條件。該鹼催化劑是使得其大體上不與該丙烯酸烷基酯單體II、或該可共聚之單體反應。該鹼催化劑是鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷氧化物。該鹼催化劑是選自包含氫氧化鋰、甲氧化鋰、乙氧化鋰、異丙氧化鋰、氫氧化鈉、甲氧化鈉、乙氧化鈉、異丙氧化鈉、氫氧化鉀、甲氧化鉀、乙氧化鉀、異丙氧化鉀、氫氧化銨、甲氧化銨、乙氧化銨、異丙氧化銨及其組合。

五、發明說明(6)

如果水解是用來有效移除酚阻斷基團，該酸必須是強酸類的一員，例如：鹽酸、氫溴酸、硫酸或類似物。

根據本發明之方法，在含烷氧基苯乙烯之聚合物完全聚合後，並且在水解或轉酯化之前，粗製聚合物在甲醇中成淤漿。然後該淤漿被劇烈地攪拌或被加熱到沸騰幾分鐘，並且然後被冷卻或容許靜置直到冷卻。經純化之聚合物以離心、過濾、傾析或類似的方式移出，並且該方法被重覆，直到無進一步純化被鑑別，例如：直到小量樣本之經傾析甲醇在蒸乾時顯示無殘餘物。

實例

下列實例說明本發明之方法使用於4-乙醯氧基苯乙烯/丙烯酸第三-丁酯之共聚物的純化。3282.8克的4-乙醯氧基苯乙烯及254克丙烯酸第三-丁酯在3140克甲醇中共聚，使用204.3克過氧基特戊酸第三-丁酯做為催化劑。聚合物的樣本被單離用於分析的目的。在聚合完全之後，1390克的甲醇在58℃被移除，並且以1392克的新鮮甲醇置換。該淤漿被加熱至回流並且冷卻到48℃。另外1595克的甲醇被移除，並且以1590克的新鮮甲醇置換。該淤漿再被加熱至回流並且冷卻。甲醇被移除且以1800克的新鮮甲醇置換，並且然後該混合物以39.8克的甲氧化鈉轉酯化。

公告本

91.12.31 修訂

申請日期	90.06.27.
案 號	090115612
類 別	C08F6/06, 6/28, 12/22, 6/10

A4
C4

中文說明書替換頁(91年12月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		538060
一、發明 新 型 名 稱	中 文	純化含4-烷氧基苯乙烯之聚合物之方法
	英 文	METHOD OF PURIFYING POLYMERS CONTAINING 4-ALKOXYSTYRENE
二、發明 創 作 人	姓 名	麥克 T. 席和 MICHAEL T. SHEEHAN
	國 籍	美國
	住、居所	美國德州柯伯斯克瑞斯提市太拉法亞路6145號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商翠奎斯特有限公司 TRIQUEST, LP
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德州達拉斯市普瑞斯頓路14785號
	代 表 人 名 姓	麥克 T. 席和 MICHAEL T. SHEEHAN

四、中文發明摘要(發明之名稱： 純化含4-烷氧基苯乙烯之聚合物之方法)

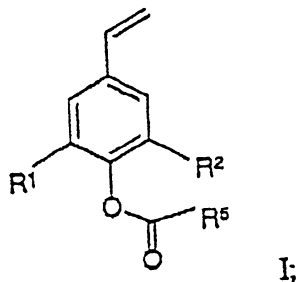
含4-烷氧基苯乙烯之聚合物係以聚合物在甲醇中之多重
淤漿來純化。

英文發明摘要(發明之名稱： METHOD OF PURIFYING POLYMERS
CONTAINING 4-ALKOXYSTYRENE)

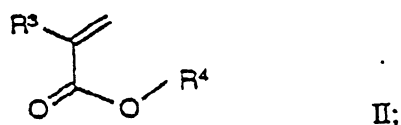
Polymers containing 4-alkoxystyrene are purified by multiple slurring of the polymer
in methanol.

六、申請專利範圍

1. 一種純化粗製聚合物的方法，該聚合物包含由下列基團所組成之烷氧基苯乙烯：



為均聚物及/或一般與一或多個下列單體一起：
 具有式II的丙烯酸酯單體：



及/或與一或多個乙烯系不飽和可共聚單體一起，即：苯乙烯、4-甲基苯乙烯、第三-丁基苯乙烯、丙烯酸環己酯、丙烯酸第三-丁酯、甲基丙烯酸第三-丁酯、順丁烯二酸酐、順丁烯二酸二烷酯、反丁烯二酸二烷酯及氯乙炔和類似物，其中：

i) R^1 及 R^2 可為相同或不同的，並且獨立選自下列組群：

氫；

氟、氯或溴；

具有式 $C_nH_xF_y$ 之烷基或氟烷基，其中 n 為 1 至 4 的整

六、申請專利範圍

數， x 及 y 為 0 至 $2n+1$ 的整數，且 x 及 y 的總和為 $2n+1$ ；及

苯基或甲苯基；

ii) R^3 可選自下列組群：

氫；及

甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-丁基、異-丁基或第三-丁基；

iii) R^4 可為甲基、乙基、正-丙基、異-丙基或第三-丁基；且

iv) R^5 可為甲基或乙基及其中具有 1 至 4 個碳原子的烷基；

包含將該聚合物在甲醇中成淤漿、加熱或攪拌該淤漿、並且移除甲醇，以提供經純化的產物。