

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本 ; 2002/03/29 ; 2002-093813

2.日本 ; 2002/04/18 ; 2002-116131

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關新穎之聚酯化嵌段共聚物及其製造方法。詳言之，有關藉由末端馬來酸化聚合物與末端羥基化聚合物間之酯化反應而所得的新穎之聚酯化嵌段共聚物及其製造方法。

【先前技術】

對高分子化合物賦與新的或經改進的種種功能性的功能性高分子之合成，係高分子化學之一種重要課題。然而，如欲利用高分子反應，而將對前述功能性有助益的官能基導入至聚合物鏈之特定的位置時有其困難之故，需要研究出一種這種功能性高分子之泛用性合成方法。本發明之目的在於確立如此的泛用性的方法，並應用於特定之功能性高分子之製造方法，以創造新穎之功能性高分子化合物之一群者。

例如，屬於 3 大泛用高分子之 1 種的聚丙烯係具有廉價而耐油性、耐化學藥品性優異，且對環境影響少等的特徵之一種優異的高分子材料。然而，由於聚丙烯係屬於非極性之高分子，且難於導入功能基之故，具有與其他極性物質間之相互作用微弱，難於藉由與其他具有極性基的高分子之混合而使之強化，以及塗裝性、粘接性較劣的問題。

近年來，有多項有關為解決如此問題之新機能化聚丙烯的研究。其中 1 項可舉：藉由使用芳環烯金屬衍生物（*meta-llocene*）系觸媒的聚合反應所合成的單末端亞乙烯

(2)

基聚丙烯之官能基化及二嵌段共聚化。此乃由於聚合條件之選擇而在成長末端選擇性發生 β 位之氫之脫離，而在單末端生成亞乙烯基型之雙鍵所致者。由於單末端雙鍵係可容易變換為種種官能基之故，在聚丙烯之功能化方面非常有用。然而，此時，由於分子鏈中之官能基僅存在於單末端之故，物性之改良上自然有其限度。因此，目前尙未能製得具有滿意的新功能化聚丙烯。

又，另外一例而言，近年來，一直藉由使用芳環烯金屬衍生物系觸媒的苯乙烯之聚合，而在合成間規（Syndiotactic）聚苯乙烯。此種間規聚苯乙烯，因其高度的立體規則性而與泛用之聚乙烯比較時，具有融點較高、結晶性較高、耐化學藥品性優異等之特徵。因此，為活用其特徵的用途開發，甚為盛行。然而，此種間規聚乙烯卻具有脆弱性的優點。為克服此種缺點，雖然有許多種嘗試，惟目前而言，尙未能製得滿意的製品。

如此，如能藉由泛用性的合成方法而提供新功能化聚丙烯或經改良功能性的聚乙烯等之功能性高分子化合物，則可引發更多種之功能性高分子化合物之開發及製造。

【發明內容】

本發明之目的在於根據 1 種高分子合成上之原理以提供一種具有新功能的新穎聚烯／聚烯嵌段共聚物及其製造方法。

本發明之其他目的在於根據同樣的合成原理以提供一種具有新功能的新穎聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物及其製

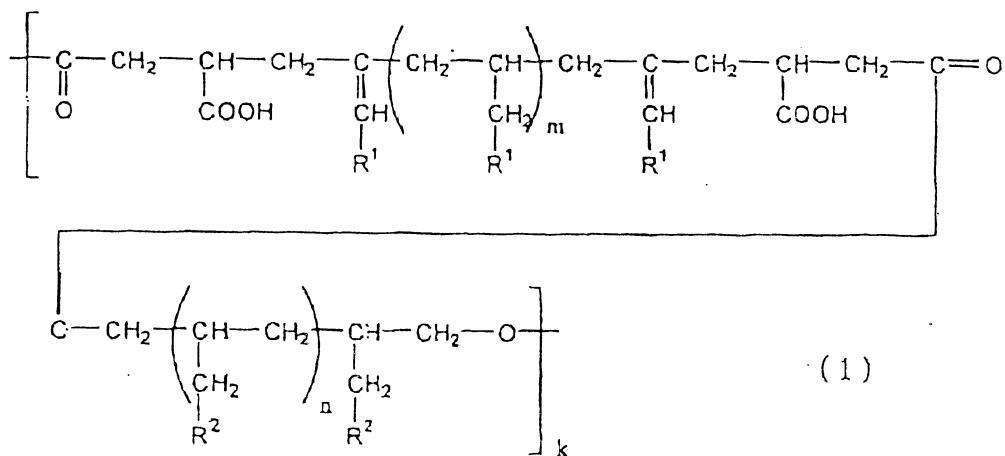
(3)

造方法。

於是，本發明人等利用 1) 將含有末端亞乙烯基（或末端乙烯基）之聚合物變換為末端馬來酸化聚合物、2) 將與含有前述末端亞乙烯基（或末端乙烯基）之聚合物同種或異種之聚合物變換為末端羥基化聚合物、3) 藉由兩者間之酯化反應以合成聚酯化嵌段共聚物的方法嘗試達成前述之目的。

首先，就使從聚丙烯及聚-1-丁烯之熱分解所得的遠鉗（telechelic）聚丙烯及遠鉗聚-1-丁烯之兩末端之亞乙烯基馬來酸化（馬來酞化）的聚烯、與使前述兩末端之亞乙烯基羥基化的聚烯間之逐次酯化反應專心研究結果，製得新穎之聚烯／聚烯嵌段共聚物，而達成了本發明1個目的。

亦即，如依本發明之第 1 局面，則可提供一種可以下列一般式 (1) 表示的聚烯／聚烯嵌段共聚物。



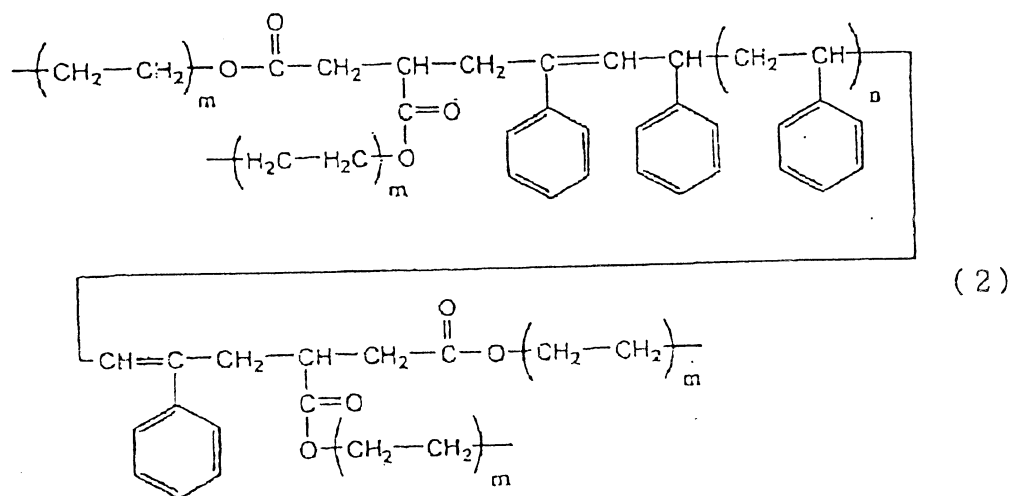
(式中 , R^1 、 R^2 分別為氫原子或甲基、 m 為 10 至 200 之整數、 n 為 10 至 200 之整數、 k 為 5 至 3,000 之整數。)

(4)

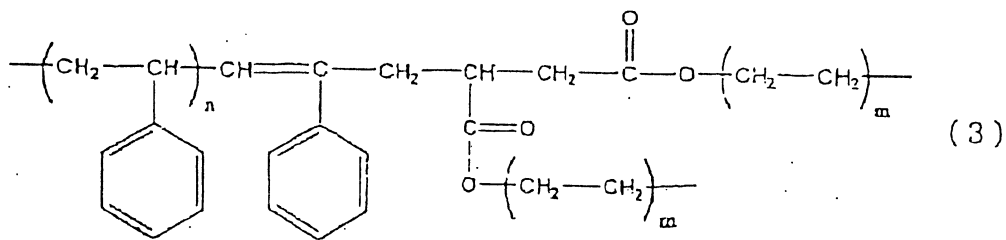
又，本發明可提供一種聚烯／聚烯嵌段共聚物之製造方法，其特徵為：將選自非規（*atactic*）遠鉗聚丙烯、順聯（*isotactic*）遠鉗聚丙烯、間規遠鉗聚丙烯、順聯遠鉗聚-1-丁烯而成的群中的聚烯在其兩末端使其羥基化，另外，將與所選擇的聚烯相同聚烯或不相同聚烯在其兩末端使其馬來酞化，再藉由前述羥基化聚烯與馬來酞化聚烯間之酯化反應而製得嵌段共聚物。

其次，本發明人等，就使末端具有亞乙烯基的聚苯乙烯之亞乙烯基馬來酸化（馬來酞化）的聚苯乙烯、與使末端具有乙烯基的聚乙烯羥基化的聚乙烯間之逐次酯化反應專心研究結果，製得新穎之聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物，而達成了本發明。

亦即，如依本發明之第 2 局面，則可提供一種可以下列一般式（2）或一般式（3）表示的聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物。



(5)



(式中，m 爲 500 至 50,000 之整數、n 爲 50 至 5,000 之整數。)

又，本發明可提供一種聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物之製造方法，其特徵為：藉由馬來酞化聚苯乙烯與羥基化聚乙烯間之酯化反應而製得嵌段共聚物。

【實施方式】

發明之最佳實施形態

以下，就本發明之構成以及最佳實施形態加以說明。

本發明之第 1 局面

本發明，係將從聚烯（例如，聚丙烯或聚-1-丁烯）之熱分解所得之屬於熱分解生成物的兩末端含有亞乙烯基之遠鉗聚烯作為起始原料者。

聚烯將因熱分解而主鏈會被無規方式切斷而低分子量化。如巨分子 (Macromolecules) 雜誌、28 期，7973 頁 (1995 年) 所揭示，藉由聚丙烯之熱分解之高度控制，即可以高收率選擇性合成在兩末端具有亞乙烯基的遠鉗聚丙烯。這種遠鉗聚丙烯，係數平均分子量 M_n 為 1,000 至 10,000 程度，分散度 M_w/M_n 為 2 以下，對每 1 分子之

(6)

亞乙基之平均數為 1.8 程度，而具備保持有分解前之原料聚丙烯之立體規整性（stereoregularity）的特性。分解前之原料聚丙烯之重量平均分子量，較佳為 1 萬至 100 萬之範圍內，更佳為 20 萬至 80 萬之範圍內。

進行前述熱分解時，熱分解裝置可使用聚合物科學期刊：聚合物化學版，21 期，703 頁（1983 年）所揭示的裝置。在派熱司玻璃（Pyrex glass）製熱分解裝置之反應容器內置入聚丙烯，在減壓下，使用氮氣將熔融聚合物相予以激烈吹氣泡（bubbling）以抽出揮發性生成物，並在控制 2 次反應之下，在既定溫度下，進行熱分解反應既定時間。熱分解反應終了後，將反應容器中之殘留物溶解在熱二甲苯，在熱時過濾後，使用乙醇使其再沈澱以精製。過濾回收再沈澱物後加以真空乾燥以製得遠鉗聚丙烯。

熱分解條件，係從分解前之聚丙烯之分子量及最終目的物之嵌段共聚物之 1 次構造，予測遠鉗聚丙烯之分子量，斟酌予先所實施的實驗結果以資調整。熱分解溫度較佳為 300℃ 至 450℃ 範圍。如低於 300℃ 的溫度下，可能不會充份進行聚丙烯之熱分解反應，而如高於 450℃ 的溫度下，則可能會發生遠鉗聚丙烯之劣化。

同樣，如將聚-1-丁烯在高度控制下進行熱分解，則將生成在兩末端具有亞乙基的遠鉗聚-1-丁烯。

將選自前述方法所得的非規遠鉗聚丙烯、順聯遠鉗聚丙烯、間規遠鉗聚丙烯、順聯遠鉗聚-1-丁烯而成的群中的聚烯，在其兩末端使其羥基化以調製羥基化聚烯。

羥基化反應，係將遠鉗聚烯之兩末端之亞乙烯雙鍵，

(7)

藉由硼氫化反應後之氧化反應而使其羥基化，即可達成。在本發明之 1 個實施形態中，係將四氫呋喃作為溶媒，首先將硼化試藥加入聚烯中以使其硼氫化。在此，硼化試藥較佳為使用 9-甲硼烷二環壬烷或甲硼烷-四氫呋喃錯合體。硼氫化後之反應溶液中添加過氧化氫，使其氧化即可得羥基化遠鉗聚烯（例如，羥基化遠鉗聚丙烯）。

又，另外，將其前述所選擇的聚烯相同（同一種）聚烯或不相同（異種）聚烯在其兩末端使其馬來酸化（較佳為馬來酞化）以調製馬來酸化聚烯。

馬來酞化反應，可藉由阿爾德·恩反應使熱分解所德的遠鉗聚烯之兩末端之亞乙烯基進行馬來酞化而完成。在本發明之 1 個實施形態中，係以十氫化萘作為溶媒，添加馬來酞及二丁基羥基甲苯等之氧化防止劑，在氮氣流中攪拌下進行反應，則可得馬來酞化遠鉗（例如，馬來酞化遠鉗聚丙烯）。

本發明之聚烯／聚烯共聚物，係將如前述方式所調製的羥基化遠鉗聚烯與馬來酸酞化遠鉗聚烯，在例如，對甲苯磺酸等之觸媒存在下，使其酯化反應即可製得。

酯化反應之反應條件並不特別限制，惟較佳為在減壓下且無溶媒。在此，為防止所生成之共聚物之加水分解，較佳為從系中予先去除水份。

本發明之聚烯／聚烯共聚物中的重複單元數而言，一般式（1）中之 m 為 10 至 200 之整數，較佳為 20 至 150 之整數。又， n 為 10 至 200 之整數，較佳為 20 至 150 之整數。再者， k 為 5 至 3,000 之整數，較佳為 10 至 2,000 之整數。

(8)

。

本發明之聚烯／聚烯共聚物，係由於如實施例所示的高分子量之故，分子鏈之錯絡足夠，結果，能成型為薄膜等，可期待種種領域上之應用。

本發明之第 2 局面

本發明係以在末端具有亞乙烯基之聚苯乙烯作為起始原料者，惟其製造方法並不特別限定。較好為使用從聚苯乙烯之熱分解所得的末端含有亞乙烯基之聚苯乙烯。

進行前述熱分解時，具體而言，係將聚苯乙烯在惰性氣體氣氛下，在 20 mmHg 以下之壓力，270 至 500℃ 之溫度，較佳為 10 mmHg 以下之壓力，300 至 400℃ 之溫度進行熱分解。此時，在熱分解後，將反應容器內之殘留物予以再沈澱精製，即可以非揮發性化合物而製得末端含有亞乙烯基之聚苯乙烯。在此，反應容器可使用前述之聚烯用之熱分解裝置。末端含有亞乙烯基之聚苯乙烯之亞乙烯基，祇要是附在分子鏈之至少一邊之末端（亦即，單末端），亦可附在兩末端。

本發明所用之末端含有亞乙烯基之苯乙烯，較佳為其立體構造係間規構造者。間規構造，係指對由碳－碳鍵所形成的主鏈，在支鏈之苯基即按交替方式位置在相反方向的立體構造之意。其立體異構度（*tacticity*）則由使用同位素之核磁共振法所定量。由此種方法所測定的立體異構度，可由連續存在的複數個構成單元之比例，例如，2 個時為二元組（*diad*）、3 個時為三元組（*triad*）、5 個時

(9)

五元組 (pentad) 表示。本發明中之間規聚苯乙烯而言，通常具有以外消旋化二元組計 75% 以上，較佳為 85% 以上，或者以外消旋五元組計 30% 以上，較佳為 50% 之間規立體異構度者為主體較宜。

又，本發明，係以在末端具有乙烯基的聚乙烯作為起始原料者，惟其製造方法並不特別限定。較佳為使用依費利浦 (phillips) 法所製得的末端含有乙烯基之聚乙烯。

羥基化反應，係將聚乙烯之末端之乙烯雙鍵，藉由硼氫化反應後之氧化反應而使其羥基化，即可達成。在本發明之 1 個實施形態中，係將四氫呋喃作為溶媒，首先將硼化試藥加入聚乙烯中以其硼氫化。在此，硼化試藥較佳為使用 9-甲硼烷二環壬烷。硼氫化後之反應溶液中添加過氧化氫，使其氧化即可得羥基化聚乙烯。

馬來酞化反應，可將聚苯乙烯之末端亞乙烯基按前述方式進行馬來酞化而完成。本發明之 1 個實施形態中，係以十氫化萘作為溶媒，添加馬來酞及二丁基羥基甲苯等之氧化防止劑，在氮氣流中攪拌下進行反應，則可得馬來酞化聚苯乙烯。

本發明之聚苯乙烯／聚乙烯共聚物，係將如前述方式所調製的羥基化聚苯乙烯與馬來酞化聚乙烯，在溶媒中或不用溶媒之下，加熱使其酯化反應即可製得。此時，反應溫度較佳為 60 至 300℃ 之範圍內，更佳為 100 至 280℃ 之範圍內。需要時可使用對甲苯磺酸等之觸媒。

本發明之聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物中的重複單元數而言，一般式 (2) 及 (3) 中之 m 為 500 至 50,000 之範

(10)

圍，較佳為 1,000 至 40,000 之範圍之整數，n 為 50 至 5,000 之範圍，較佳為 100 至 4,000 之範圍之整數。

本發明之聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物中可能發生有微量相分離。當實施粘彈性測定時，即可知具有在 120 至 220℃ 之高溫領域中仍能維持橡膠狀態的特徵而可期待往需要耐衝擊性的用途方面之發展。

實施例

以下，藉由實施例更具體說明本發明。惟本發明並不被本實施例所限定。本實施例中，採用如下述之簡稱。

PP-OH：羥基化聚丙烯

PP-MA：馬來酞化聚丙烯

aPP：非規聚丙烯

iPP：順聯聚丙烯

sPP：間規聚丙烯

iPB：順聯聚丁烯

PP-b-PP：聚丙烯／聚丙烯嵌段共聚物

PB-b-PP：聚-1-丁烯／聚丙烯嵌段共聚物

SPS：間規聚苯乙烯

SPS-TVD：末端亞烯基之間規聚苯乙烯

SPS-MA：馬來酞化間規聚苯乙烯

PE：聚乙烯

PE-TVD：末端乙烯基之聚乙烯

PE-OH：羥基化聚乙烯

SPS-b-PE：間規聚乙烯／聚乙烯嵌段共聚物

(11)

本實施例中，使用如下述之實驗裝置

GPC：HLC-8121GPC/HT（東曹（股）製）

DSC：TG/DTA6200（精工電子工業（股）製）

FT-IR：1600-FT-IR（帕金埃爾瑪（股）製）

（製造例）SPS之熱分解

將數平均分子量 M_n 為 75,000 之 SPS 片（出光石油（股）製）依溫度 390°C ，時間 60 分鐘之條件加以熱分解，反應後將反應容器內之殘留物進行再沈澱精製以製得 SPS-TVD。所得的 SPS-TVD 之數平均分子量 M_n 為 12,000，分散度 M_n/M_w 為 2.0，對每 1 分子之末端亞乙烯基之平均數 f 為 0.92。

（製造例 2）SPS-TVD 之馬來酐化

燒瓶中添加 SPS-TVD 1.5g，再按莫耳比能成為 1：42：1.68 之方式添加馬來酐、丁基羥基甲苯。反應裝置上設置溫度計、上部裝配有矽膠的回流器以及附有氮氣球毛細管。作為溶媒而使用 30ml 之十氫化萘，在 180°C 之油浴中反應 24 小時。反應後，作為沈澱溶媒而使用 250ml 之丙酮，進行熱過濾。藉由吸引過濾回收沈澱物，依減壓乾燥製得 SPS-MA。第 1 圖中表示 SPS-MA 之 IR 資料。

（製造例 3）PE-TVD 之羥基化

燒瓶中添加 PE-TVD（昭和油化（股）製）1g 及四

(12)

氫呋喃 40 ml，並與附有氮氣球之回流器、注入器、溫度計以及真空泵連接。將燒瓶浸漬在液體氮中以使其中之試料與溶媒一起凍結，使用真空泵使燒瓶內抽氣，從氮氣球封入氮氣後，回溫至室溫以溶化試料。重複此種操作，以進行氮氣置換。然後，作為硼化試藥，使用注入器添加甲硼烷－四氫呋喃錯合體（關東化學（股）製），在氮氣氛下在 70℃ 之油浴中攪拌下，反應 5 小時。

反應後，使用冰浴將燒瓶冷卻至 0℃ 附近並滴下氫氧化鈉、甲醇，35% 過氧化氫水。然後，在 50℃ 之油浴中反應 15 小時。將燒瓶內之溶液注入反應溶液之 2 倍量的甲醇中。過濾沈澱物以採取聚合物，在甲醇中回流 2 小時。再度，藉由過濾回收聚合物，在 50℃ 下減壓乾燥，製得 PE-OH。第 2 圖中表示 PE-OH 之 IR 資料。第 3 圖中則表示原料 PE-TVD 及生成物 PE-OH 之 ^{13}C NMR 資料。

（實施例 1） 聚丙烯／聚丙烯嵌段共聚物（aPP-b-sPP）之合成

茄形燒瓶中裝入 aPP-OH、0.22 g、sPP-MA 0.11 g，作為觸媒之對甲苯磺酸 0.0087 g，並裝上二路栓塞。其次，將燒瓶內減壓為 1 至 2 mmHg，在 190℃ 下在熔融狀態反應 24 小時。反應終了後，將燒瓶恢復至室溫，照此狀態回收共聚物 aPP-b-sPP 0.31 g。第 4 圖中表示原料及共聚物之 GPC 曲線、第 5 圖中表示原料及共聚物之 DSC 曲線，並在表 1 中表示原料及共聚物之分子量、分散度、融點以及熔化焓（enthalpy of fusion）。

(13)

表 1

	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	融點 (°C)	$\Delta H(J/g)$
aPP-OH	4.95	2.53	—	—
sFP-MA	2.89	2.16	131.0	50.5
aFP-b-sPP	10.9	7.41	115.0	17.5

(實施例 2) 聚丙稀／聚丙稀嵌段共聚物 (aPP-b-iPP) 之合成

茄形燒瓶中裝入 aPP-OH 0.31g、iPP-MA 0.23g，作為觸媒之對甲苯磺酸 0.0060g，並裝上二路栓塞。其次，將燒瓶內減壓為 1 至 2 mmHg，在 190°C 下在熔融狀態反應 24 小時。反應終了後，將燒瓶恢復至室溫，照此狀態回收 aPP-b-iPP 0.52g。第 6 圖中表示原料及共聚物之 GPC 曲線，第 7 圖中表示原料及共聚物之 DSC 曲線，並在表 2 中表示原料及共聚物之分子量、分散度、融點及熔化焓。

表 2

	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	融點 (°C)	$\Delta H(J/g)$
aPP-OH	4.39	2.63	—	—
iPP-MA	3.11	2.65	144.6	154.9
aFP-b-iPP	15.1	7.44	149.3	65.0

(實施例 3) 聚丙稀／聚丙稀嵌段共聚物 (iPP-b-sPP) 之合成

(14)

茄形燒瓶中裝入 iPP-OH 0.25 g、sPP-MA 0.26 g，作為觸媒之對甲苯磺酸 0.011 g，並裝上二路栓塞。其次，將燒瓶內減壓為 1 至 2 mmHg，在 190℃ 下在熔融狀態反應 24 小時。反應終了後，將燒瓶恢復至室溫，照此狀態回收共聚物 iPP-b-sPP 0.48 g。第 8 圖中表示原料及共聚物之 GPC 曲線，第 9 圖中表示原料及共聚物之 DSC 曲線，並在表 3 表示原料及共聚物之分子量、分散度、融點以及熔化焓。

表 3

	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	融點 (°C)	$\Delta H(J/g)$
iPP-OH	3.04	2.38	152.6	110.2
sPP-MA	2.89	2.16	131.0	50.5
iPP-b-sPP	9.64	15.7	139.1	55.2

(實施例 4) 聚丙烯／聚丙烯嵌段共聚物 (iPP-b-sPP) 之合成

茄形燒瓶中裝入 iPP-OH 0.22 g、sPP-MA 0.23 g，作為觸媒之對甲苯磺酸 0.0093 g，並裝上二路栓塞。其次，將燒瓶內減壓為 30 mmHg，在 190℃ 下在熔融狀態反應 24 小時。反應終了後，將燒瓶恢復至室溫，照此狀態回收共聚物 iPP-b-sPP 0.44 g。第 10 圖中表示所得的共聚物之 GPC 曲線。

(實施例 5) 聚丙烯／聚丙烯嵌段共聚物 (iPP-b-sPP)

(15)

之合成

茄形燒瓶中裝入 $iPP-OH$ 0.21g、 $sPP-MA$ 0.22g，作為觸媒之對甲苯磺酸 0.0088g，並裝上二路栓塞。其次，在常壓下，在 $190^{\circ}C$ 下在熔融狀態反應 24 小時。反應終了後，將燒瓶恢復至室溫，照此狀態回收共聚物 $iPP-b-sPP$ 0.42g。第 10 圖中表示所得的共聚物之 GPC 曲線。

（實施例 6）聚丙烯／聚丙烯嵌段共聚物（ $iPP-b-iPP$ ）之合成

茄形燒瓶中裝入 $iPP-OH$ 0.23g、 $iPB-MA$ 0.24g，作為觸媒之對甲苯磺酸 0.0093g，並裝上二路栓塞。其次，將燒瓶內減壓為 1 至 2 mmHg，在 $190^{\circ}C$ 下在熔融狀態反應 24 小時。反應終了後，將燒瓶恢復至室溫，照此狀態回收 $iPB-b-iPP$ 0.40g。表 4 中表示原料及共聚物之熔化焓以及融點，第 11 圖中表示原料及共聚物之 DSC 曲線，第 12 圖中表示原料及共聚物之 GPC 曲線，分子量以及分散度，在第 13 圖中表示原料及共聚物之 FT-IR 資料。

表 4

試樣	熔化焓	融點 ($^{\circ}C$)
$iPB-b-iPP$	91.4	140.1
$iPP-OH$	173.5	152.5
$iPB-MA$	53.9	89.4

(16)

(實施例 6) 聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物

(SPS-b-PE) 之合成 (溶液系)

使用能去除作為反應之副生成物而所生成的水份的反應裝置。繞瓶內裝入蒸餾甲苯 120ml、PE-OH 2.0g、SPS-MA 1.0g，作為觸媒的對甲苯磺酸 0.01g，在回流下在 140℃ 下反應 24 小時。反應後，為沈澱用之溶媒使用甲醇，並進行熱過濾。藉由吸引過濾回收沈澱物，依減壓乾燥使其乾燥，製得 SPS-b-PE。第 14 圖中表示 SPS-b-PE 之 IR 資料，第 15 圖中表示 DSC 曲線。

(實施例 7) 聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物

(SPP-b-PE) 之合成 (熔融系)

燒瓶中裝入 PE-OH 0.6g、SPS-MA 0.3g，作為觸媒之安巴利斯德（阿爾德利吉化學品（股）製）0.01g，氮氣置換後在 10 mmHg 以下之減壓狀態在 300℃ 下反應 24 小時。反應後，將生成物溶解在二甲苯中，作為沈澱溶媒而使用甲醇並進行熱過濾。藉由吸引過濾回收沈澱物，並依減壓乾燥使其乾燥，製得 SPS-b-PE。

(參考例 1) 粘彈性測定 (DMA)

依頻率 10Hz，升溫速度 5℃／分鐘之條件按拉伸模式評估 SPS 片材、PE-TVD、SPS 與 PE 之摻合物以及 SPS-b-PE 之粘彈性變動。其結果如第 16 圖至第 19 圖所示。由第 18 圖與第 19 圖之比較可知，在聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物之 DMA 中，出現有摻合物之 DMA 所不存

(17)

在之高溫狀態下之橡膠領域。

產業上之利用可能性

本發明之聚烯／聚烯嵌段共聚物，係在來所不存在之高分子量。特別是依減壓下，無溶媒之條件所製造的嵌段共聚物係屬於超高分子量者。因此，能充份發生分子鏈間之錯絡，而能成型為薄膜。

本發明之聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物中，由於發生有微量相分離之故，具有在高溫狀態下仍能維持橡膠狀態之新穎的特性。如此的特性，決非能從嵌段共聚物之原料的聚苯乙烯或聚乙烯之特性所預測者。

如依本發明之製造方法，則可藉由末端馬來酸化聚合物與末端羥基化聚合物間之酯化反應而製造新穎的聚酯化嵌段共聚物，藉由適當的起始原料之選擇，即可製得具備有聚烯／聚烯共聚物及聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物等之新穎的功能性的高分子化合物。

【圖式簡單說明】

第 1 圖：表示 SPS－MA 之 IR（紅外線光譜）資料的圖。

第 2 圖：表示 PE－OH 之 IR 資料的圖。

第 3 圖：表示 PE－TVD 及 PE－OH 之 ^{13}C NMR（ ^{13}C 核磁共振法）資料的圖。

第 4 圖：表示 aPP－OH、sPP－MA 以及 aPP－b－sPP 之 GPC（凝膠滲透色譜法）曲線的圖。

(18)

第 5 圖：表示 aPP-OH、sPP-MA 以及 aPP-b-sPP 之 DSC（差示掃描式量熱法）曲線的圖。

第 6 圖：表示 aPP-OH、iPP-MA 以及 aPP-b-sPP 之 GPC 曲線的圖。

第 7 圖：表示 aPP-OH、iPP-MA 以及 aPP-b-iPP 之 DSC 曲線的圖。

第 8 圖：表示 iPP-OH、sPP-MA 以及 iPP-b-sPP 之 GPC 曲線的圖。

第 9 圖：表示 iPP-OH、sPP-MA 以及 iPP-b-sPP 之 DSC 曲線的圖。

第 10 圖：表示 iPP-b-sPP 之 GPC 曲線之壓力依賴性的圖。

第 11 圖：表示 iPP-MA、iPP-OH 以及 iPB-b-iPP 之 DSC 曲線的圖。

第 12 圖：表示 iPB-b-iPP、iPP-OH 以及 iPB-MA 之 GPC 曲線、分子量以及分散度的圖。

第 13 圖：表示 iPP-b-iPP、iPP-OH 以及 iPB-MA 之 FT-IR（傅立葉轉換紅外線光譜）數據的圖。

第 14 圖：表示 SPS-b-PE 之 IR 數據的圖。

第 15 圖：表示 SPS-b-PE 之 DSC 曲線的圖。

第 16 圖：表示 SPS 片材之 DMA（粘彈性測定）曲線的圖。

第 17 圖：表示 PE-TVD 之 DMA 曲線的圖。

第 18 圖：表示 SPS 與 PE 之摻合物之 DMA 曲線的圖。

。

(19)

第 19 圖：表示 SPS-b-PE 之 DMA 曲線的圖。

肆、中文發明摘要

(式中， R^1 、 R^2 分別為氫原子或甲基、 m 為 10 至 200 之整數、 n 為 10 至 200 之整數、 k 5 至 3,000 之整數。)

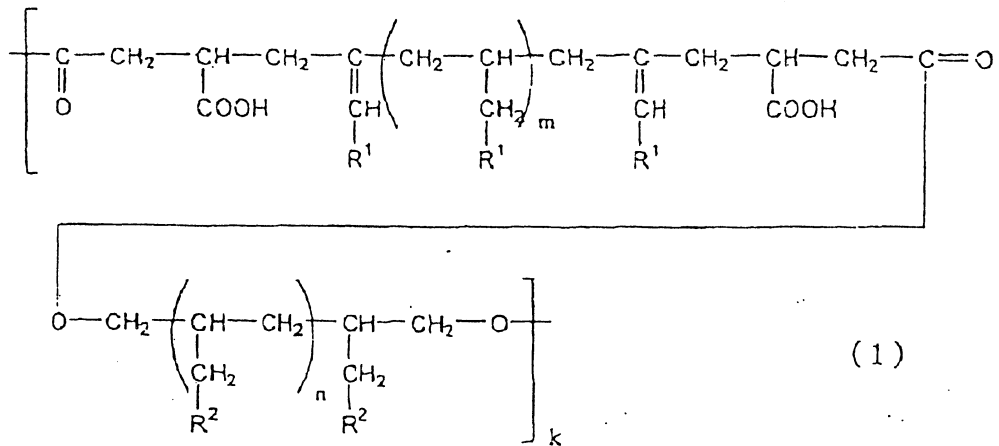
伍、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種聚烯／聚烯嵌段共聚物，係以下列一般式（1）表示：



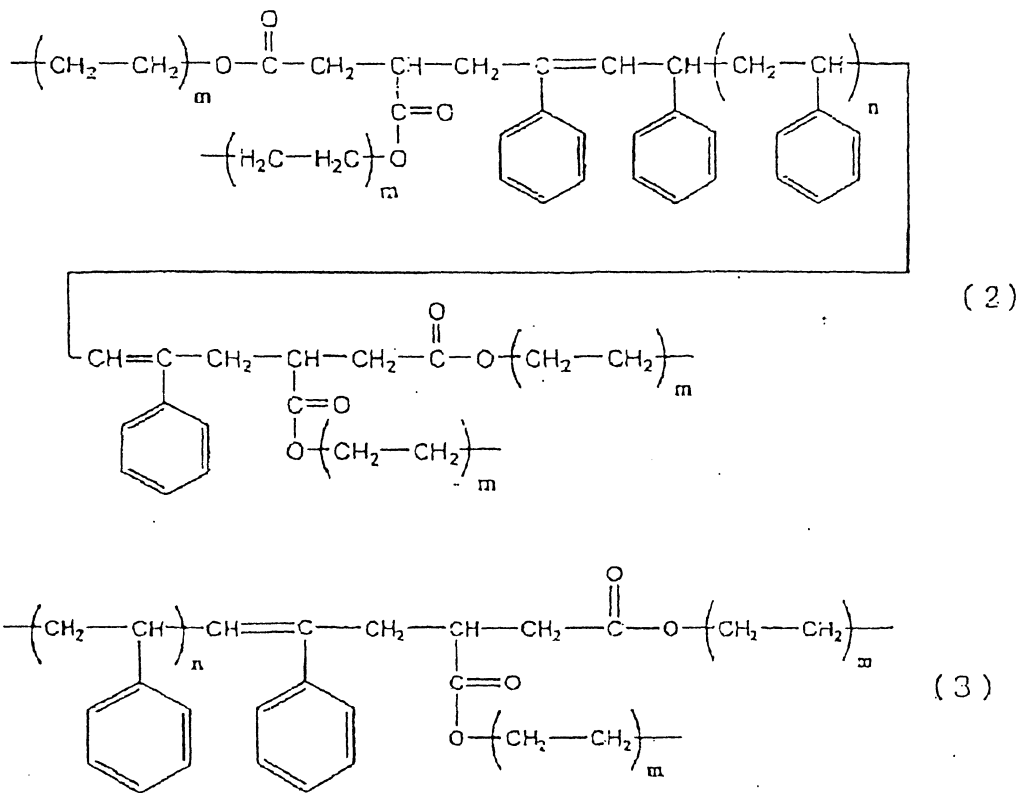
(式中， R^1 、 R^2 分別為氫原子或甲基、 m 為10至200之整數、 n 為10至200之整數、 k 為5至3,000之整數。)

2. 一種聚烯／聚烯嵌段共聚物之製造方法，其特徵為：將選自非規遠鉗（telechelic）聚丙烯、順聯遠鉗聚丙烯、間規遠鉗聚丙烯、順聯遠鉗聚-1-丁烯而成的群中的化合物在其兩末端使其羥基化，另外，將與所選擇的聚烯相同或不相同之聚烯在其兩端使其馬來酞化，再藉由前述羥基化聚烯與馬來酸酞化聚烯間之酯化反應而製得嵌段共聚物。

3. 如申請專利範圍第2項所述之聚烯／聚烯嵌段共聚物之製造方法，其中在減壓下、無溶媒方式進行前述酯化反應。

4. 一種聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物，係可以下列一般式（2）或（3）表示者：

(2)



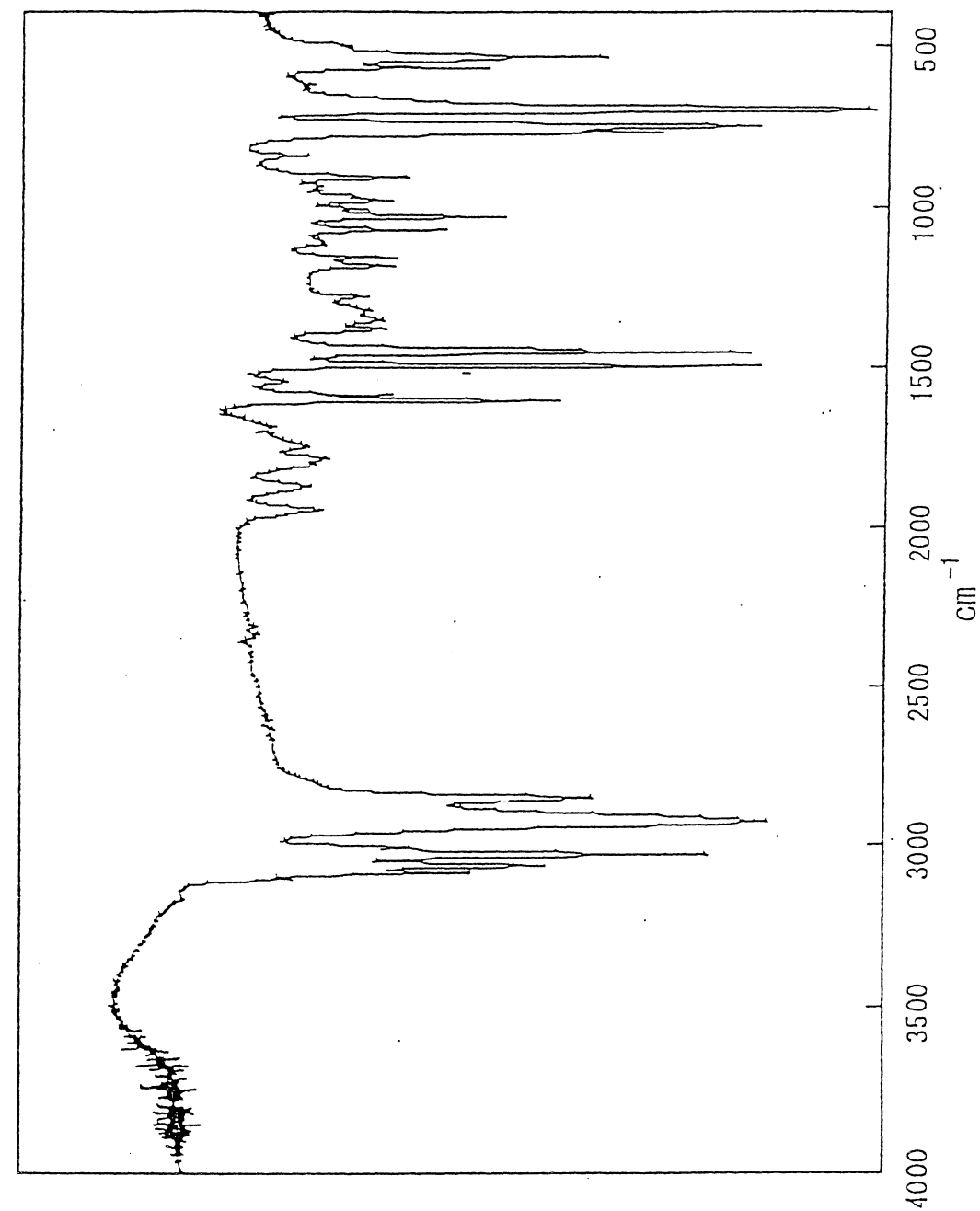
(式 中 ， m 爲 500 至 50,000 之 整 數 、 n 爲 50 至 5,000 之 整 數
。)

5. 一種聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物之製造方法，其特徵為：藉由馬來酞化聚苯乙烯與羥基化聚乙烯間之酯化反應，而製得聚苯乙烯／聚乙烯嵌段共聚物。

I281475

1/19

748420



無水馬來酸化間規聚苯乙烯

圖 2

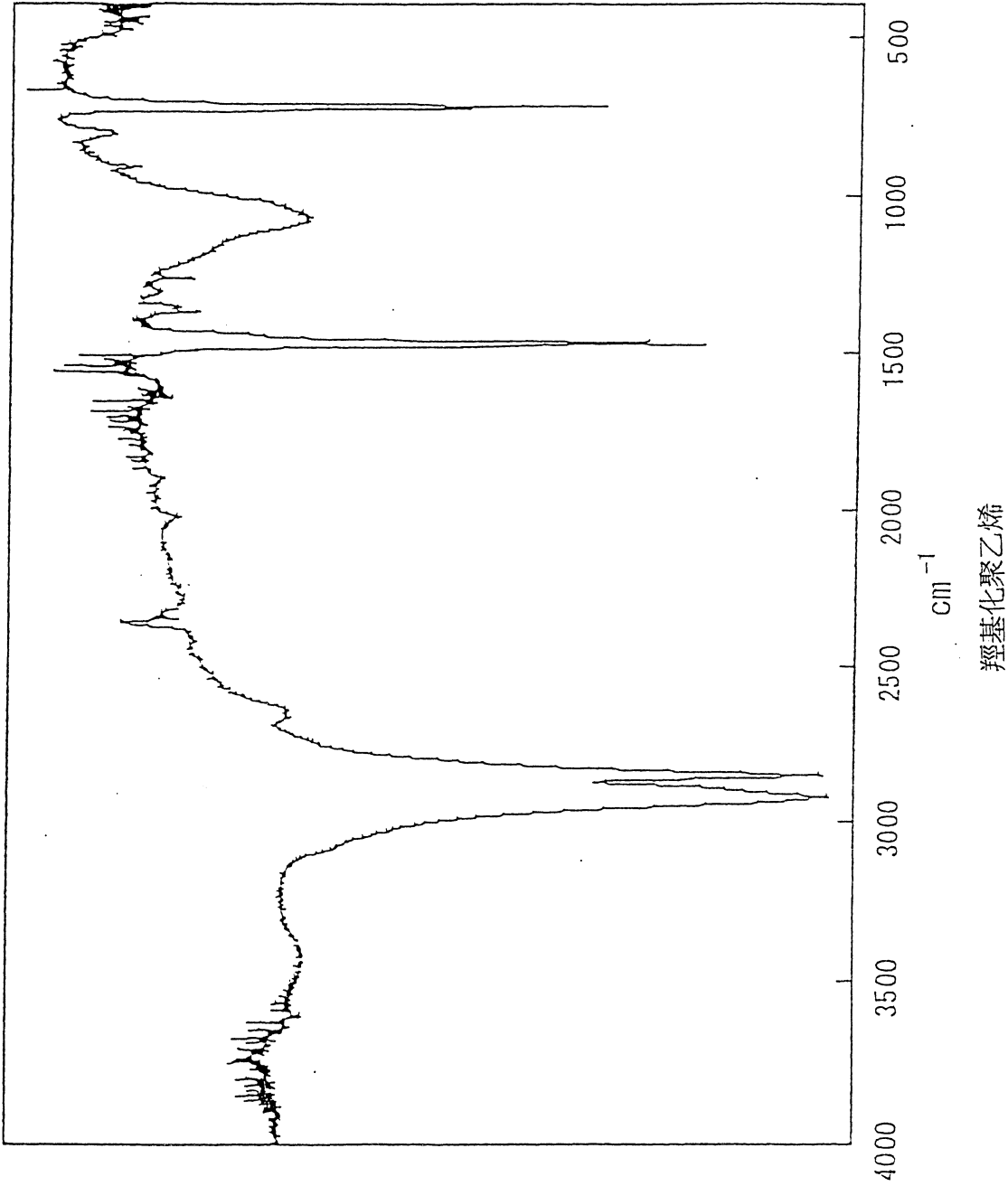
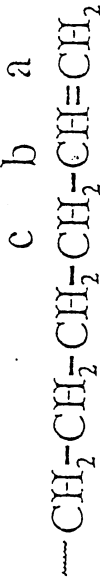
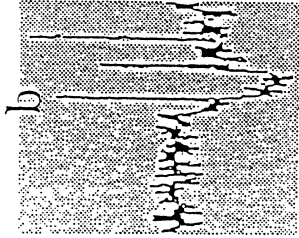


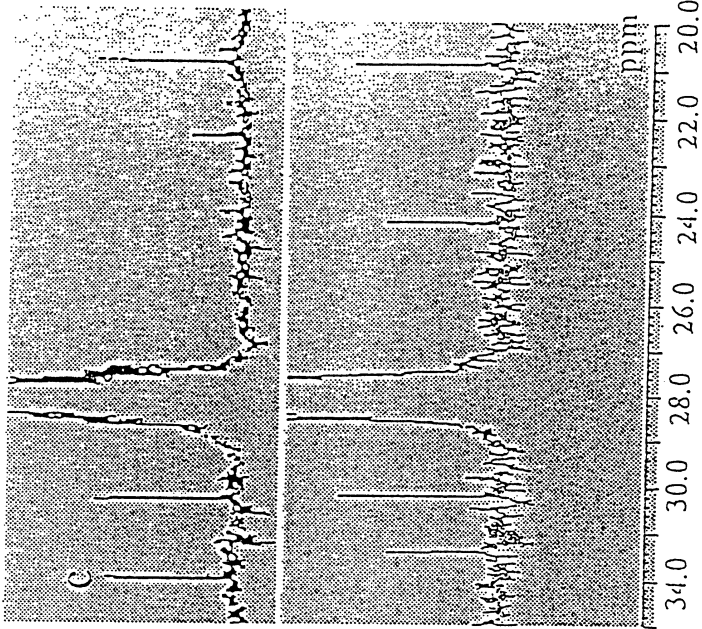
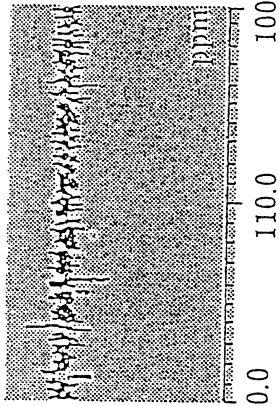
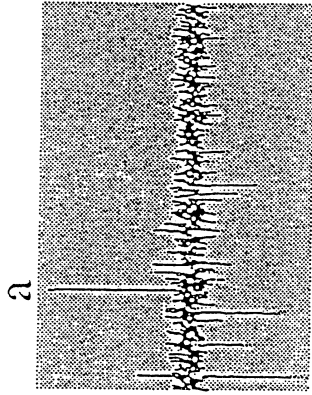
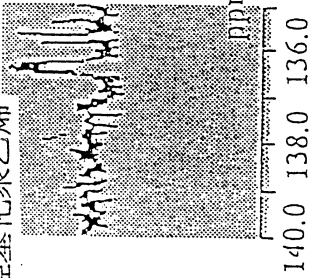
圖 3



末端乙烯基之聚乙烯



羥基化聚乙烯



¹³C 核磁共振光譜

圖 4

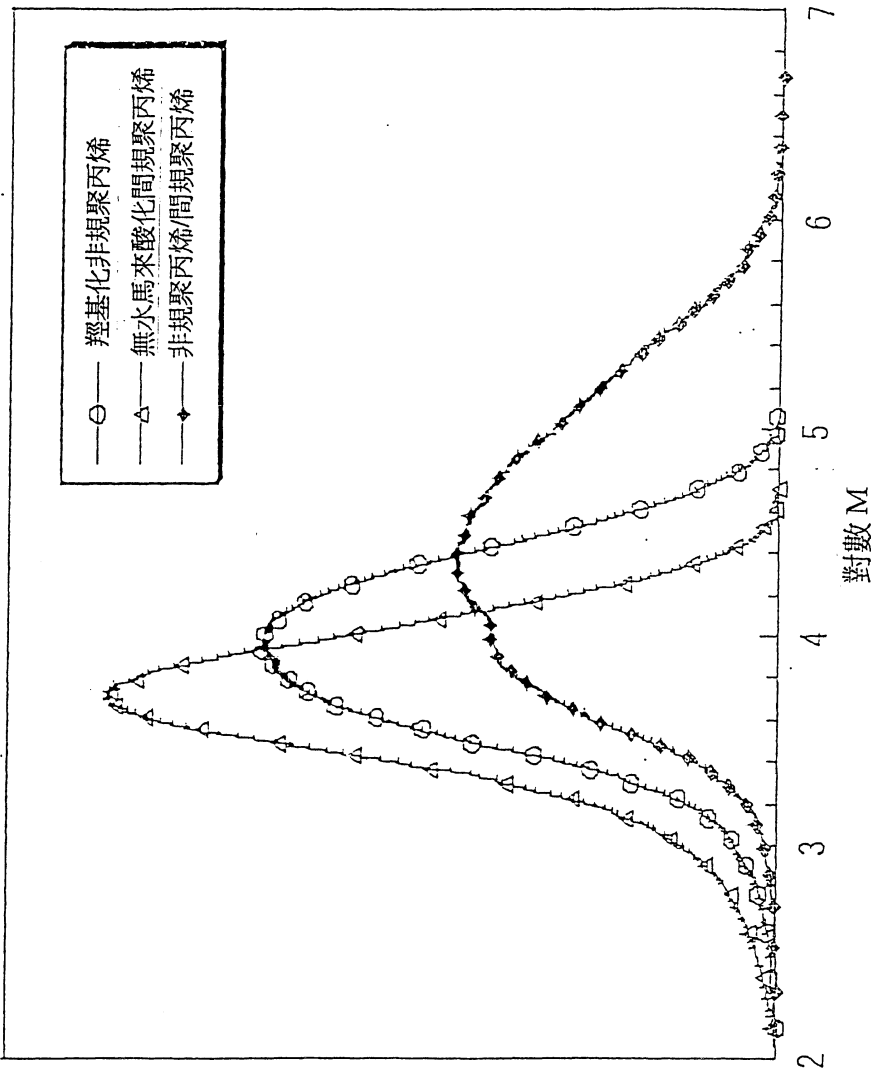


圖 5

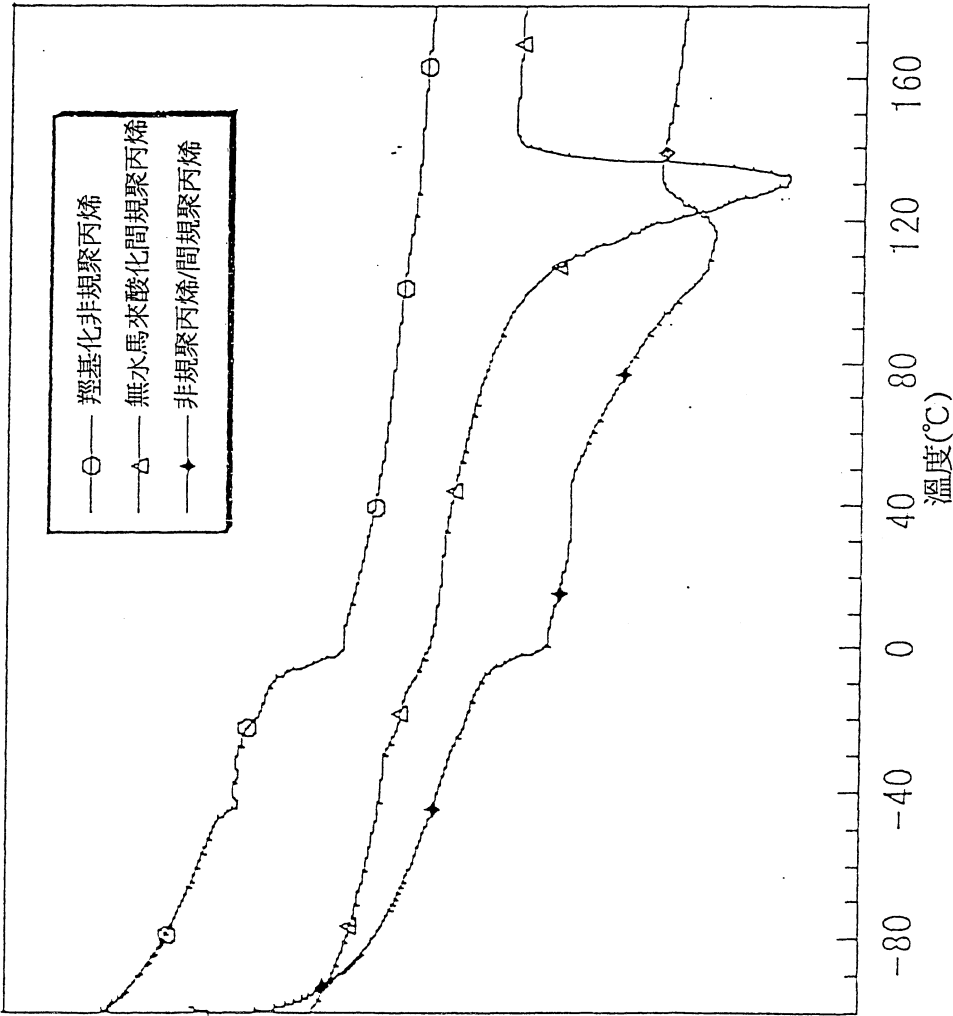


圖 6

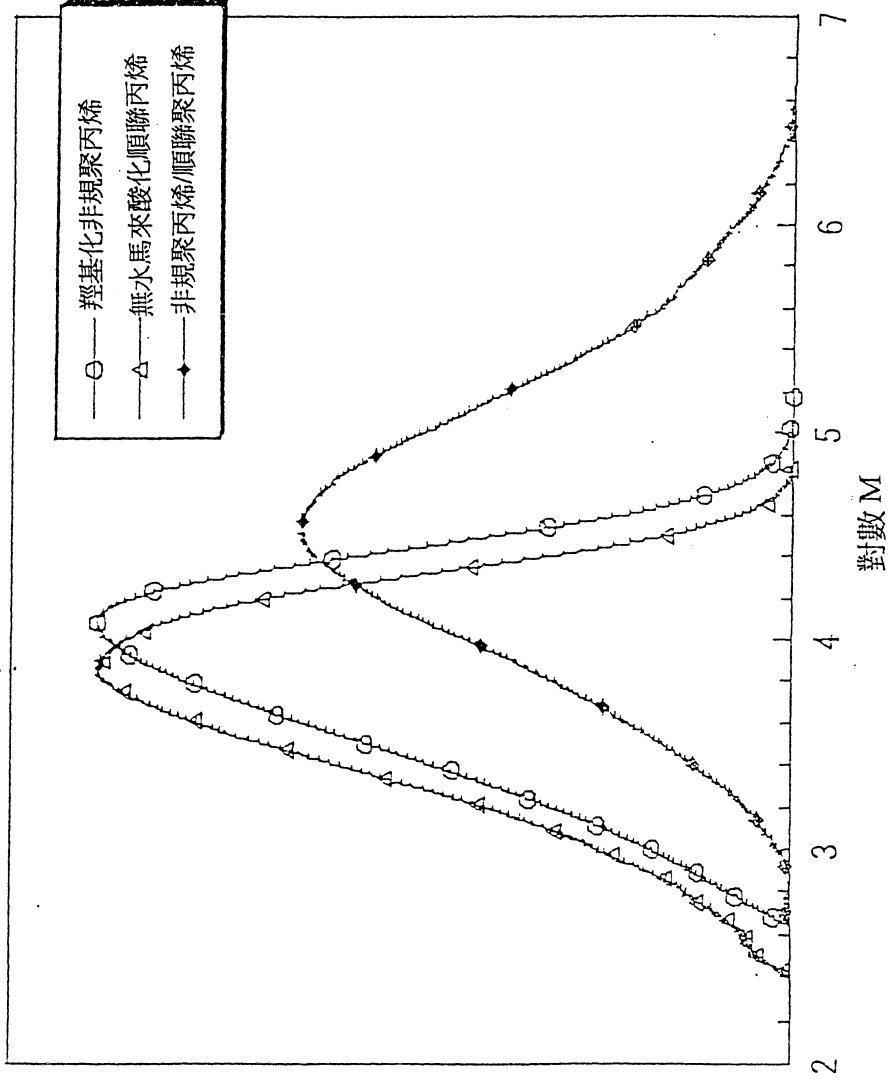
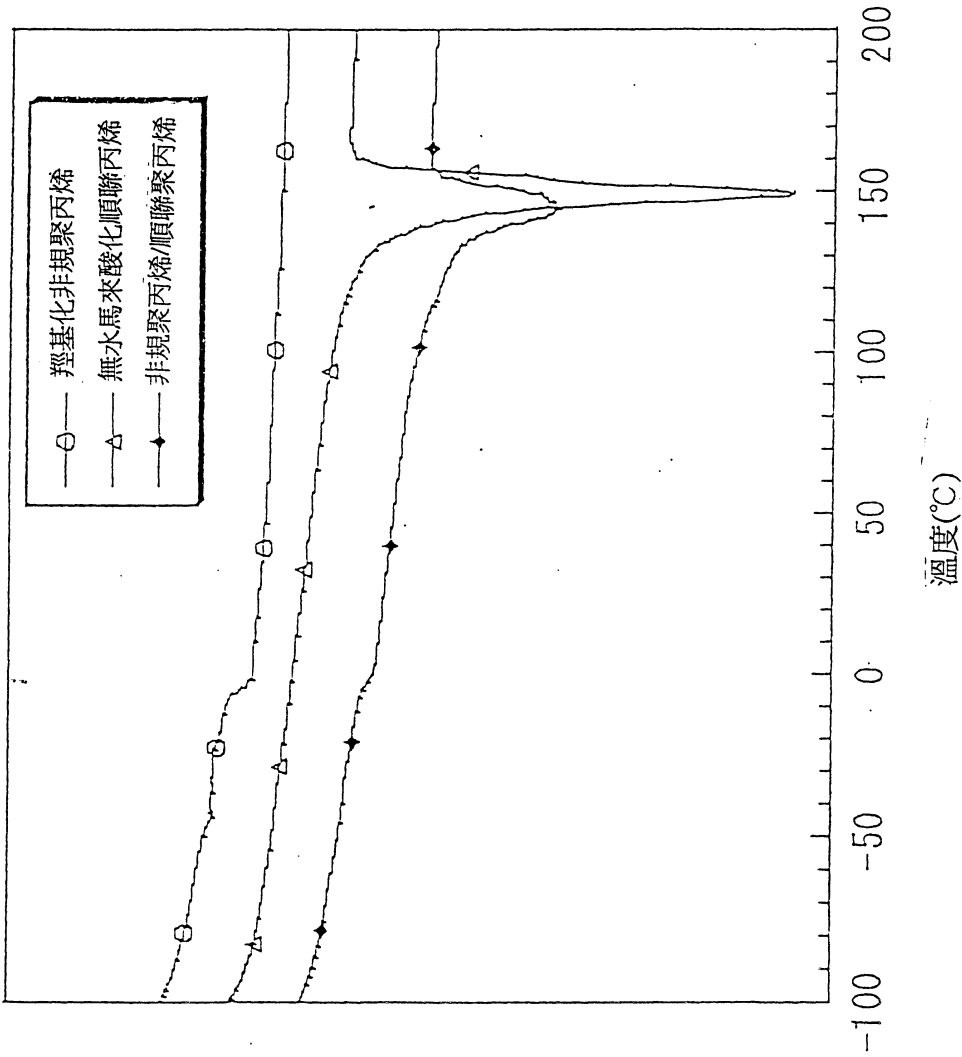


圖 7



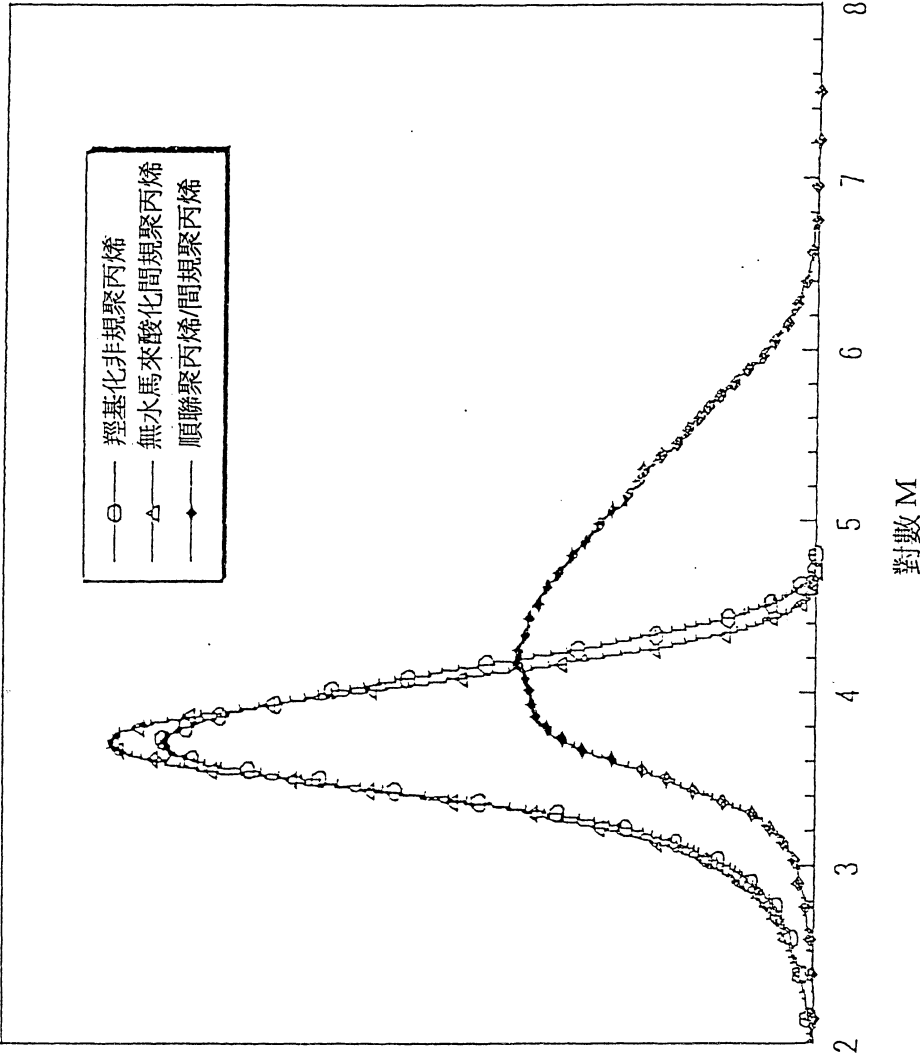


圖 9

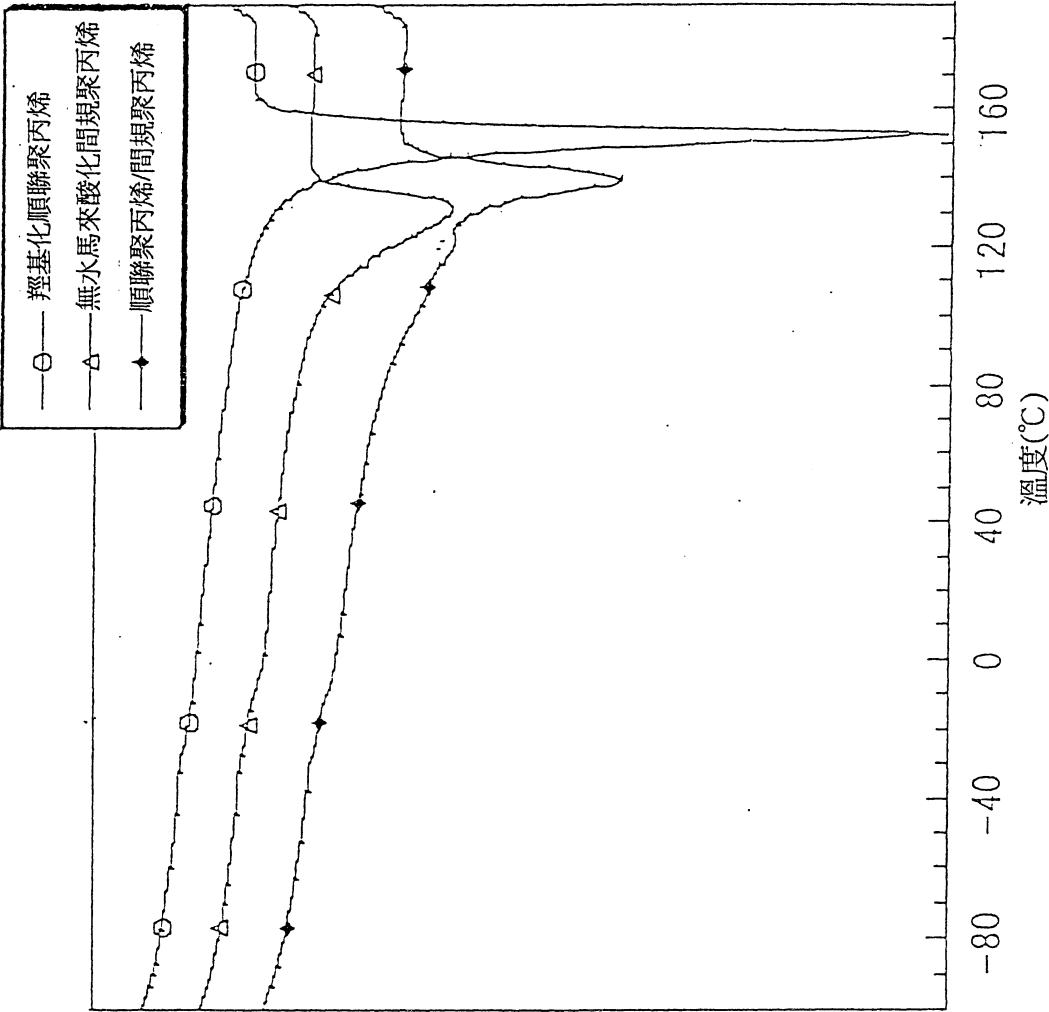


圖 10

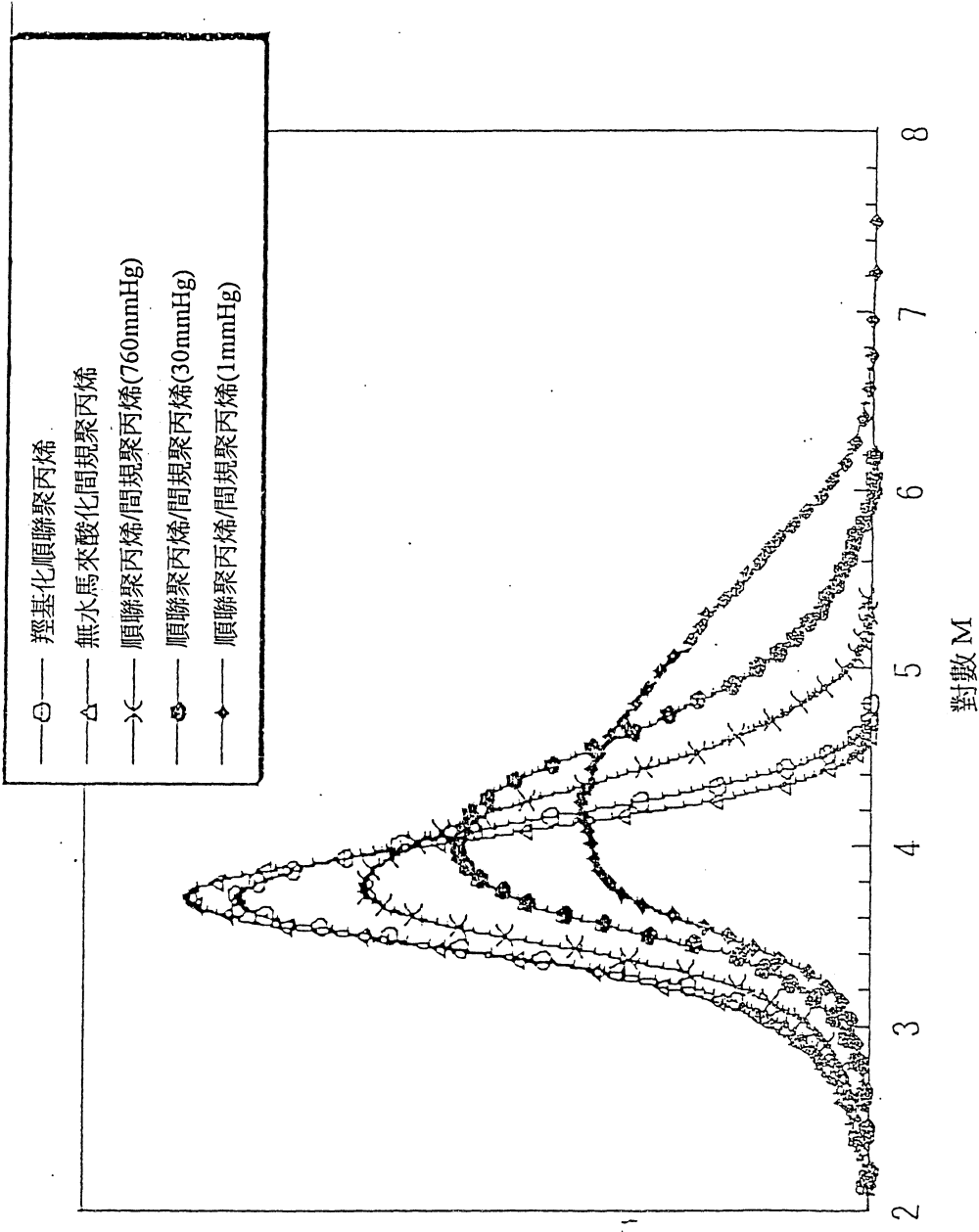


圖 1 1

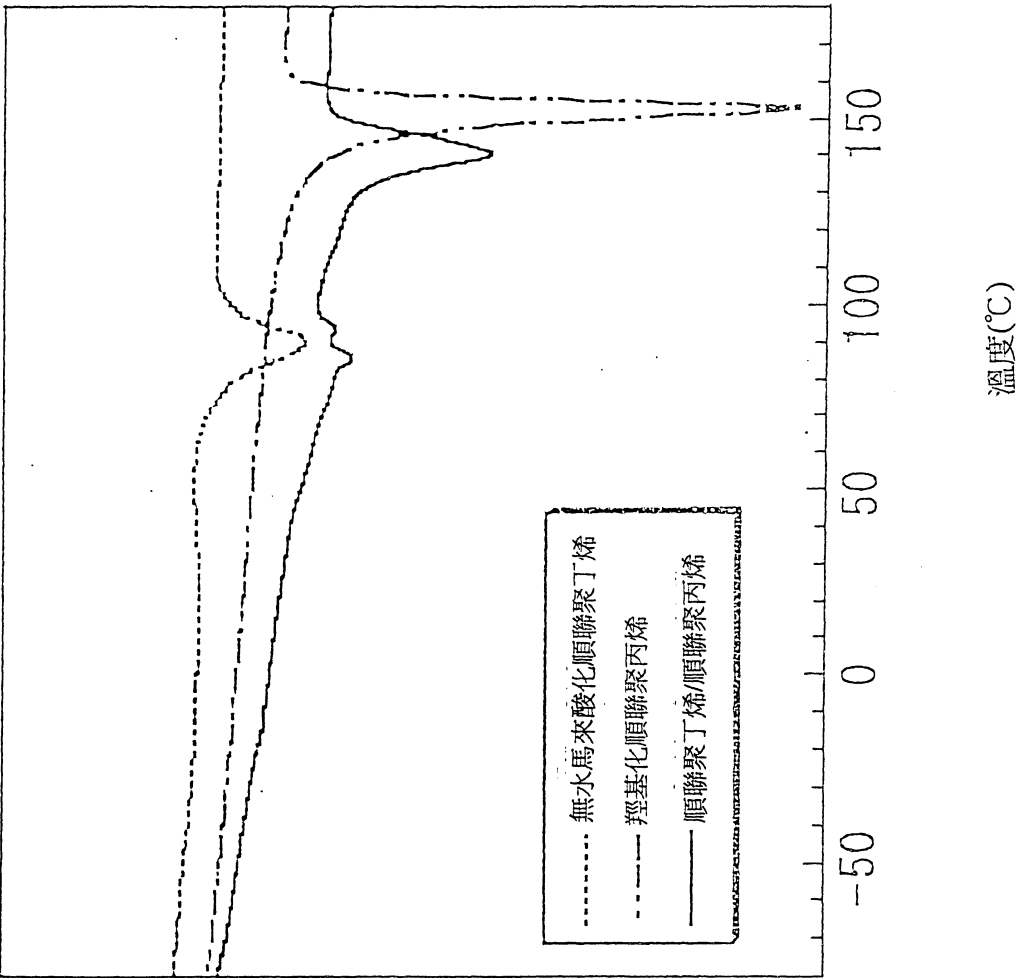


圖 1 2

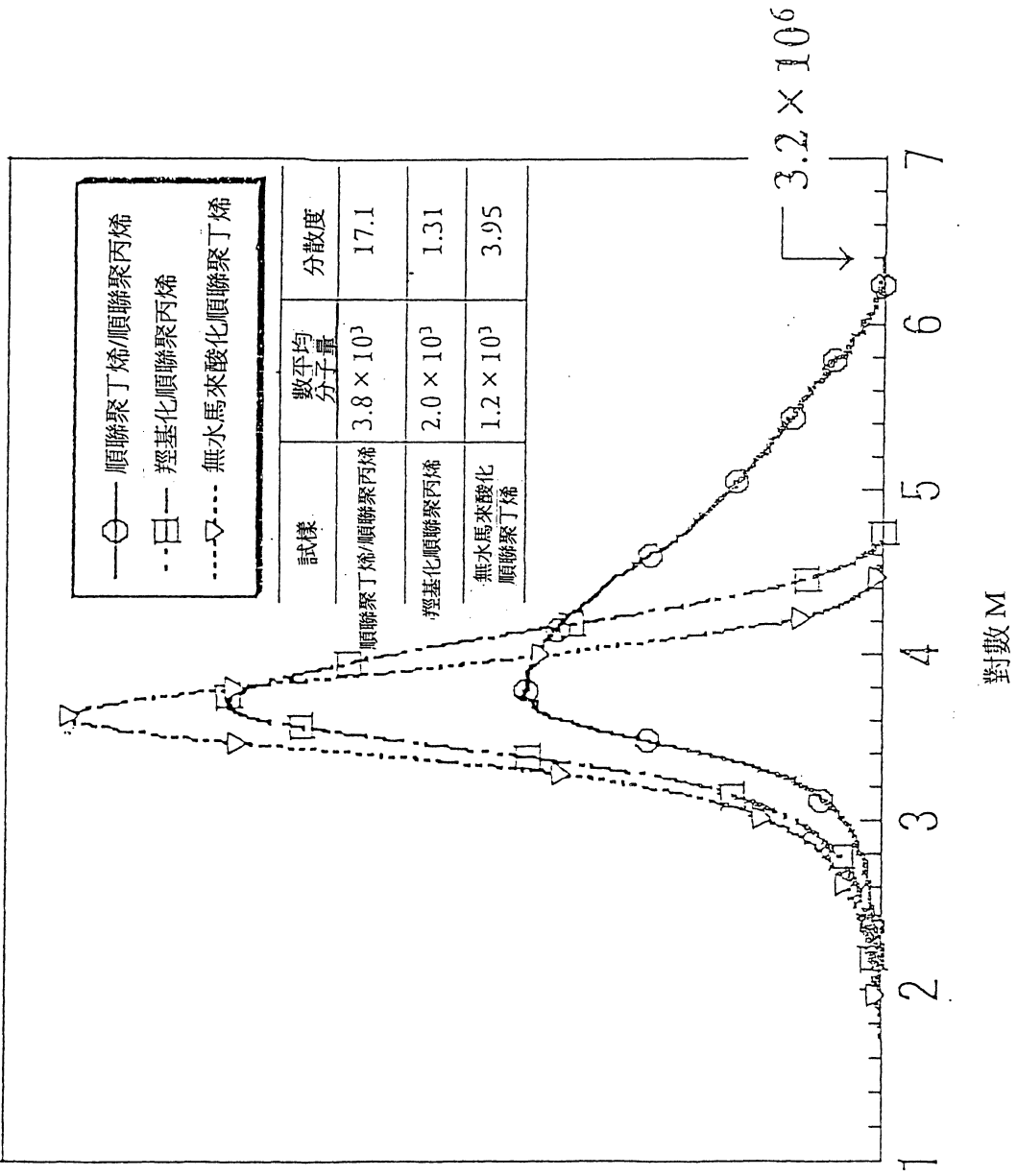
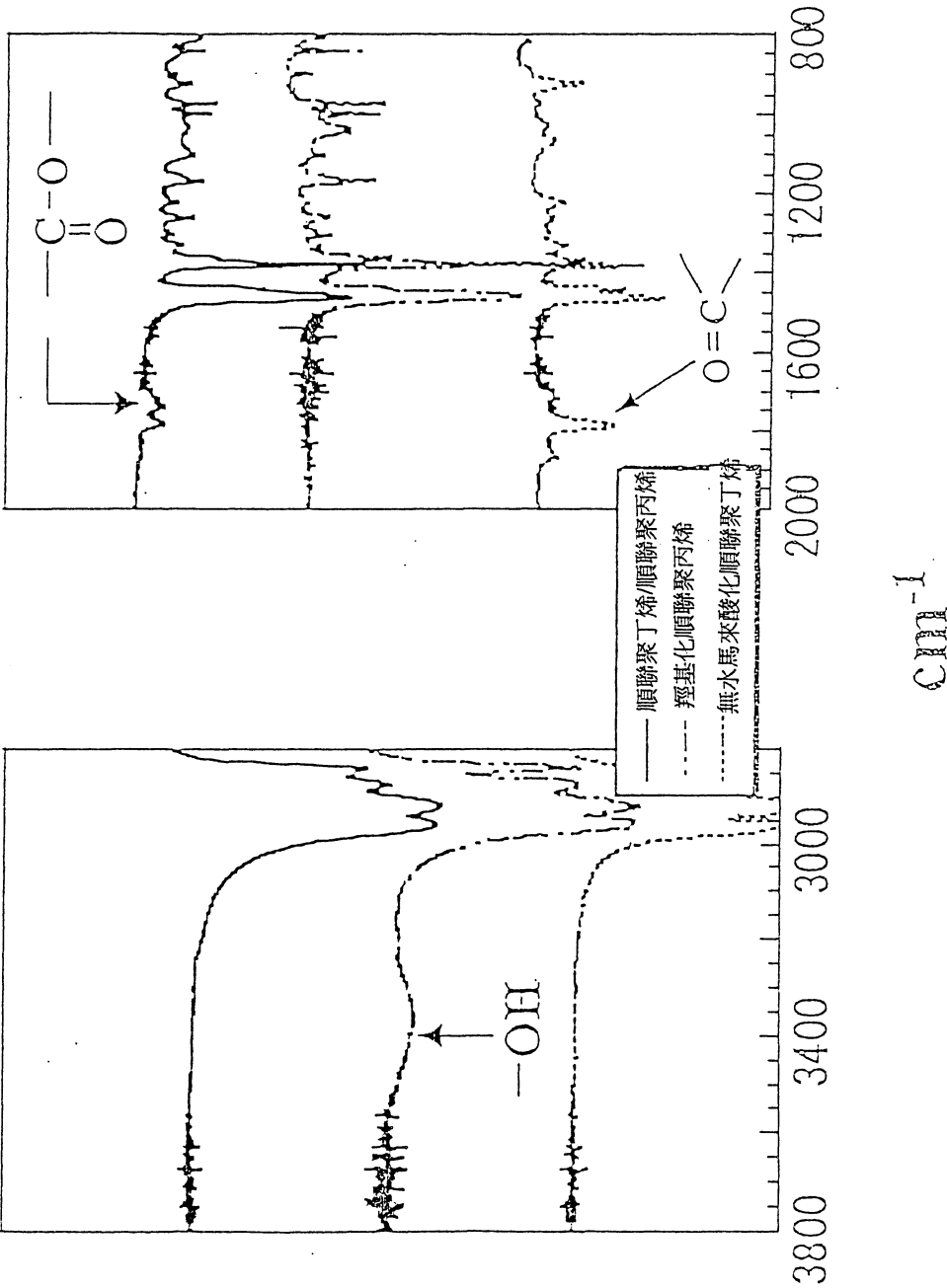


圖 1 3



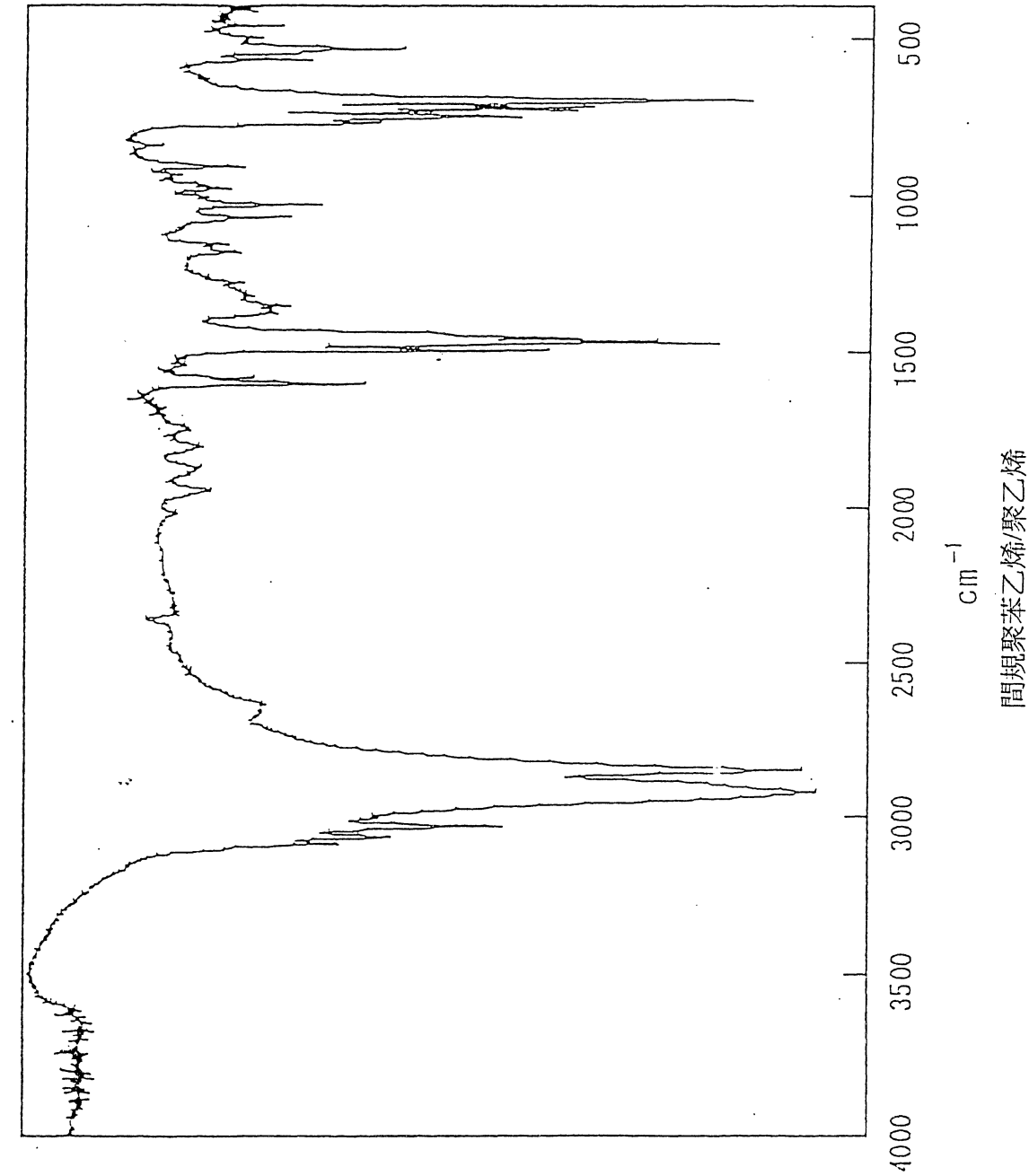
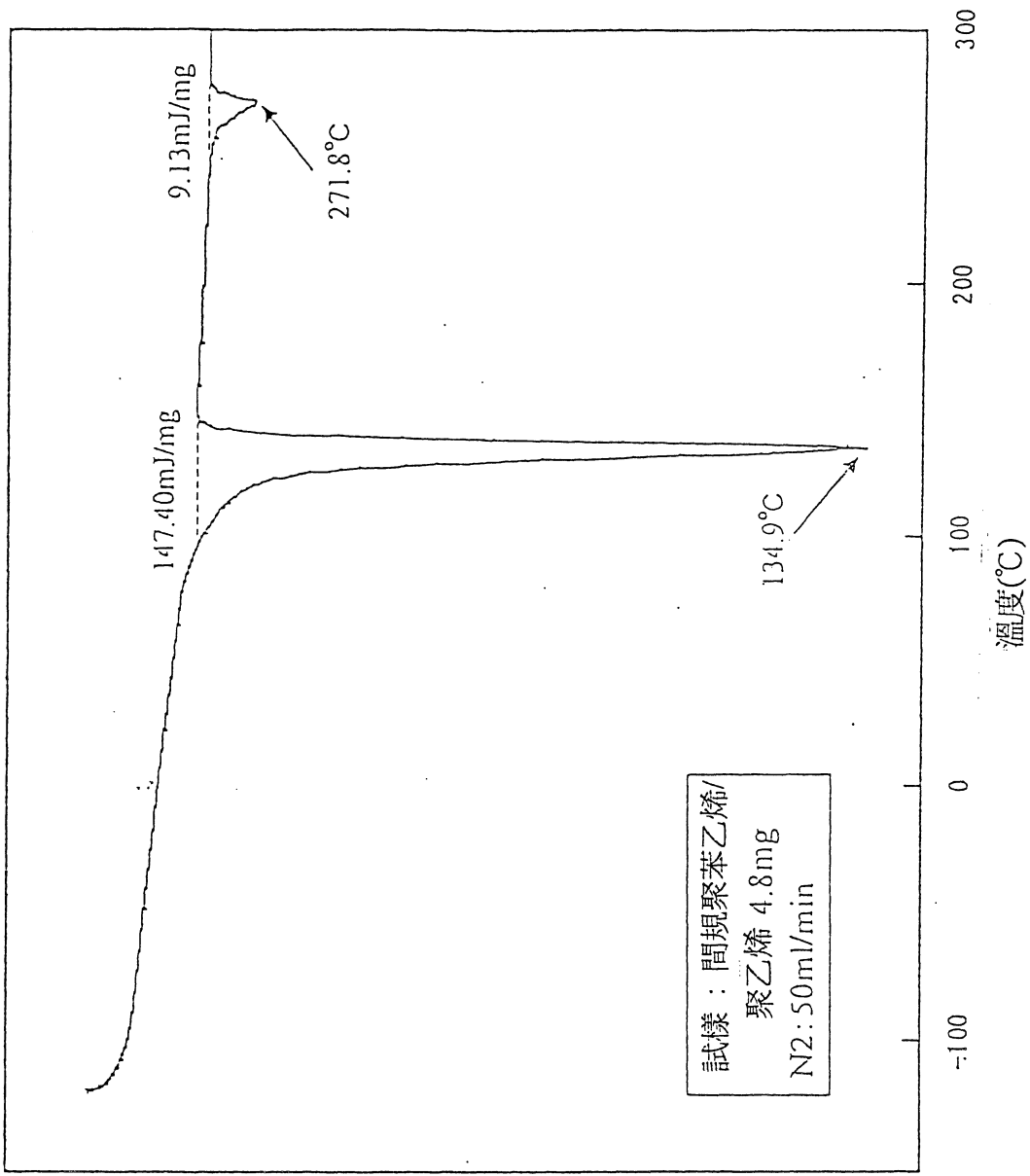
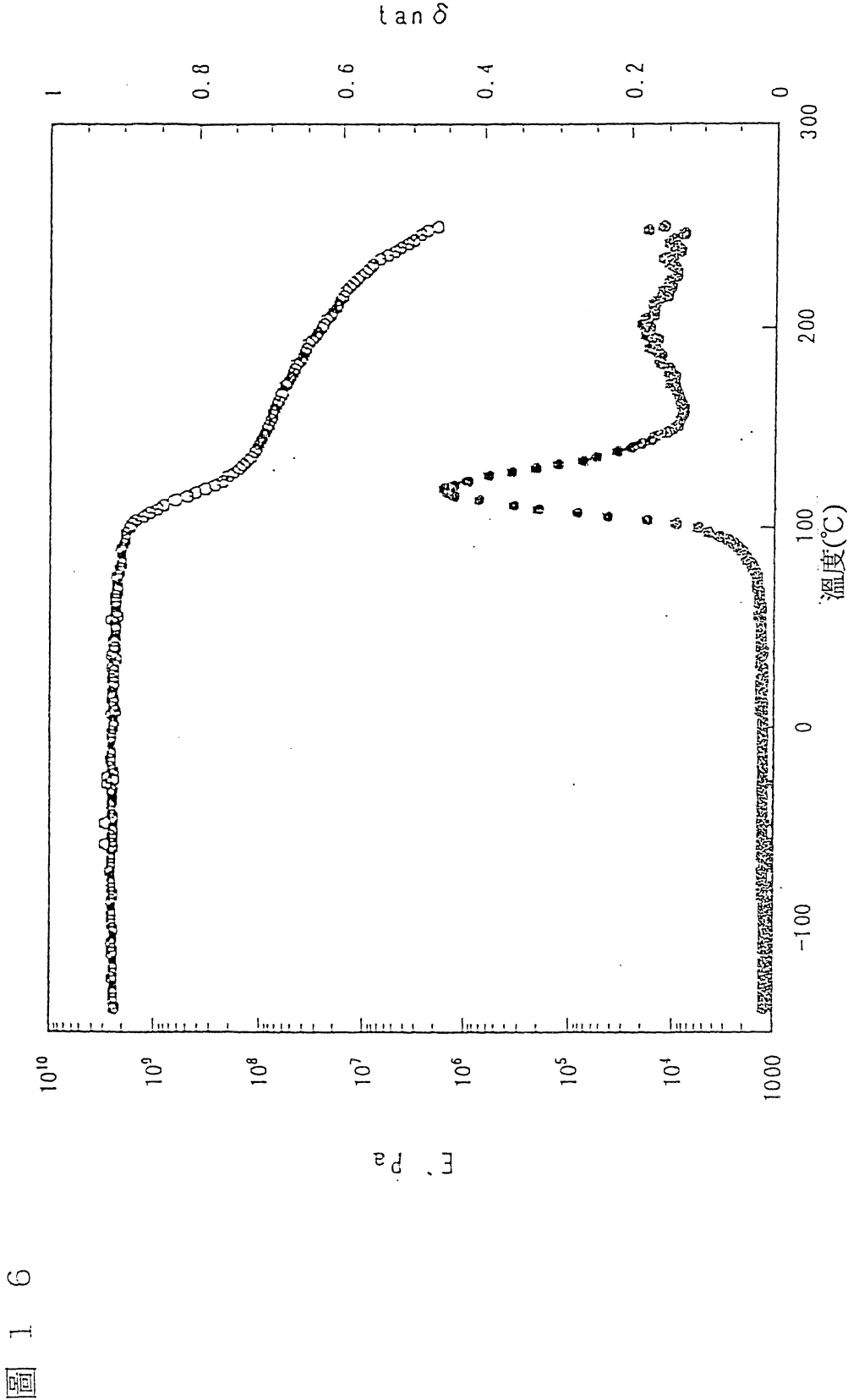


圖 1 4

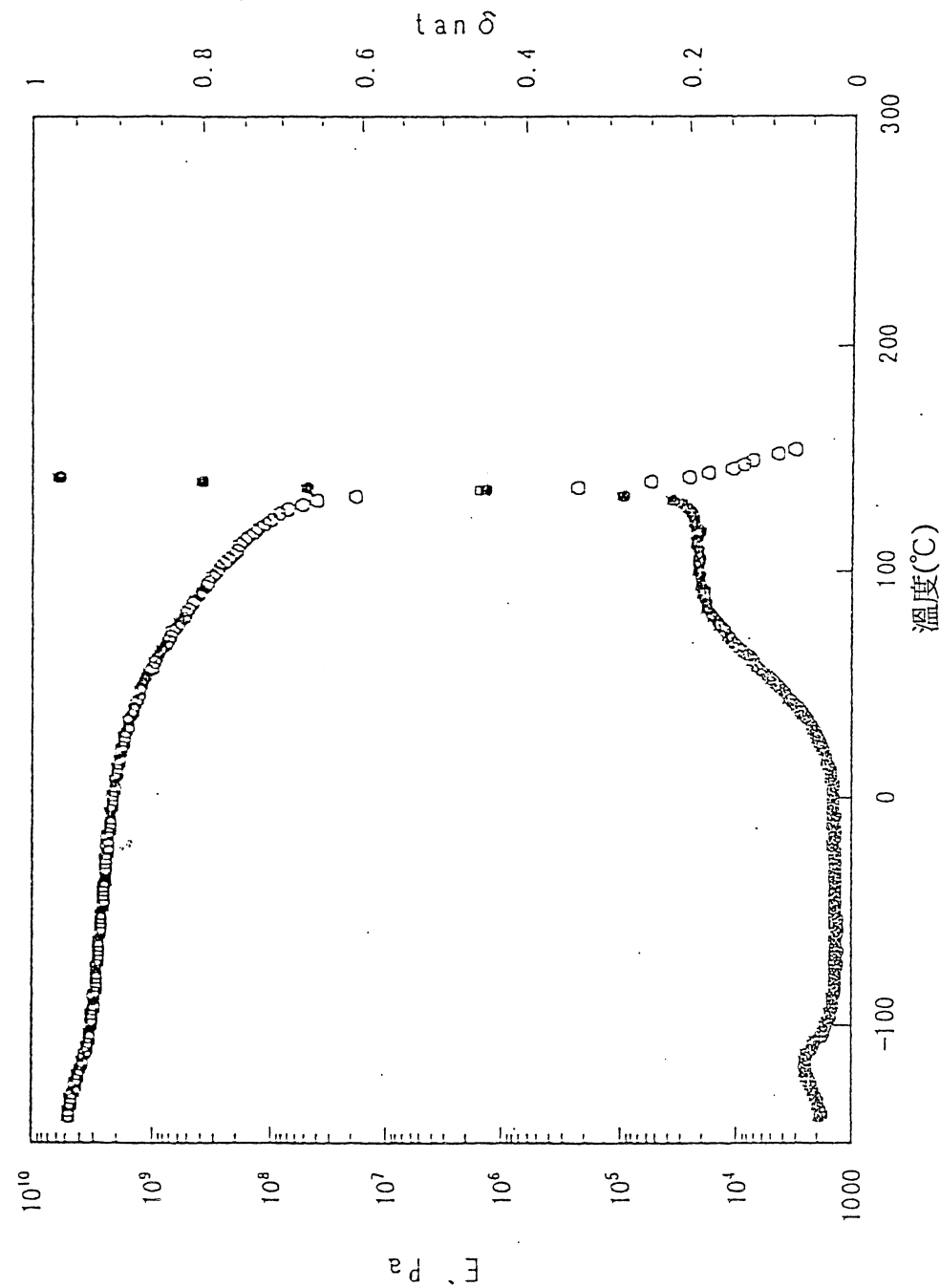
間規聚苯乙烯/聚乙炔



差示掃描式量熱計—間規聚苯乙烯／聚乙炔

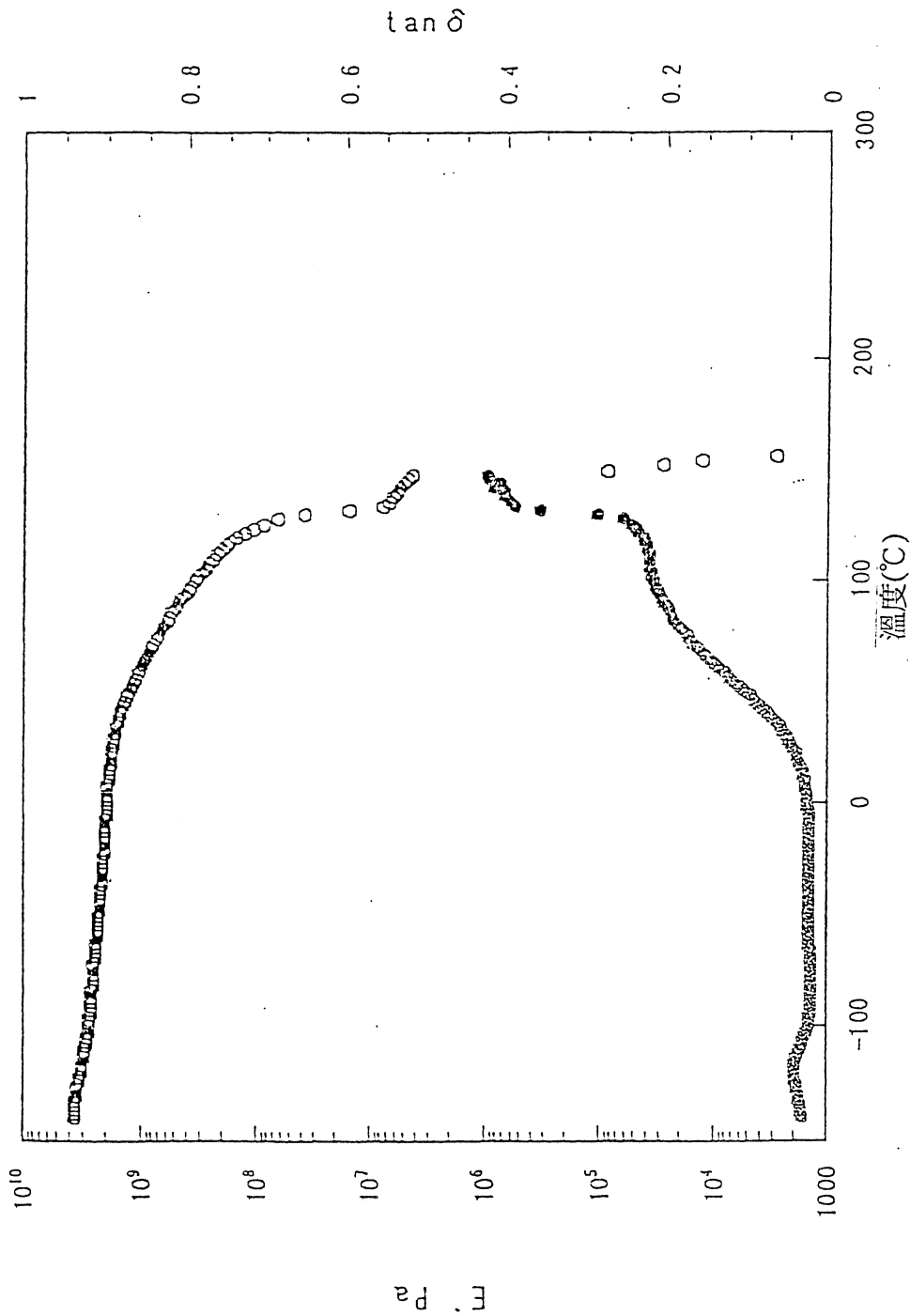


間規聚苯乙烯片材



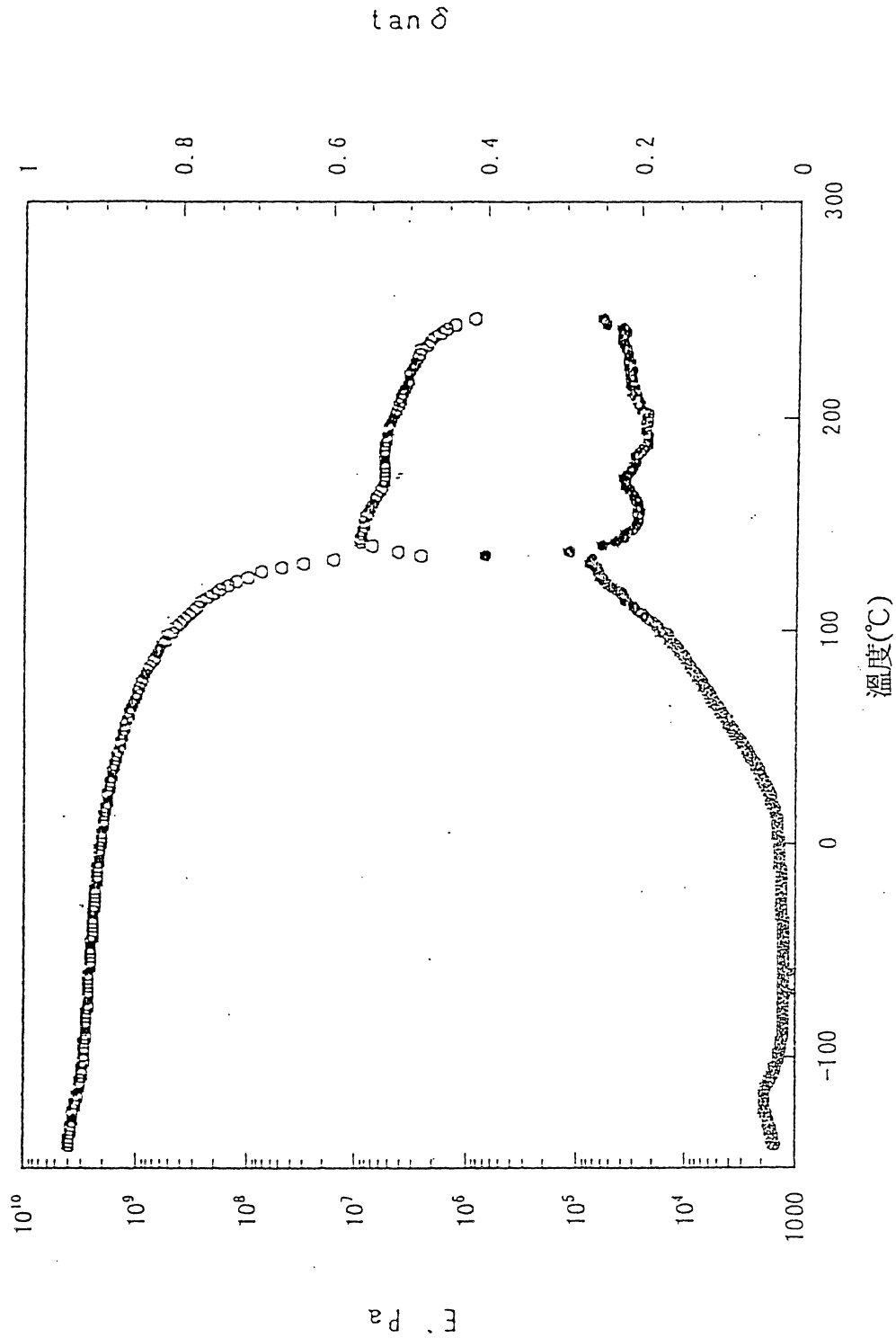
末端乙烯基之聚乙烯

圖 1 8



間規聚苯乙烯與聚乙炔摻合物

圖 19



間規聚苯烯／聚乙烯

陸、（一）、本案指定代表圖為：第 5 圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

95年12月21日(更正)修正後頁

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92107290

※IPC 分類：C08F 220/00
(2006.01)

※申請日期：92 年 03 月 31 日

壹、發明名稱：

(中文) 聚酯化嵌段共聚物及其製造方法

(英文)

貳、發明人(共 1 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 澤口孝志

(英文)

住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣橫浜市港南區芹谷五丁目四
八一七

(英文)

參、申請人(共 2 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 澤口孝志

(英文)

住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣橫浜市港南區芹谷五丁目四
八一七

(或營業所) (英文)

國 籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

代 表 人：(中文)

(英文)

申請人 2

姓名或名稱：(中文) 三榮興業股份有限公司
(英文) _____

住居所地址：(中文) 日本國埼玉縣三鄉市戶崎三丁目三〇二番地
(英文) _____

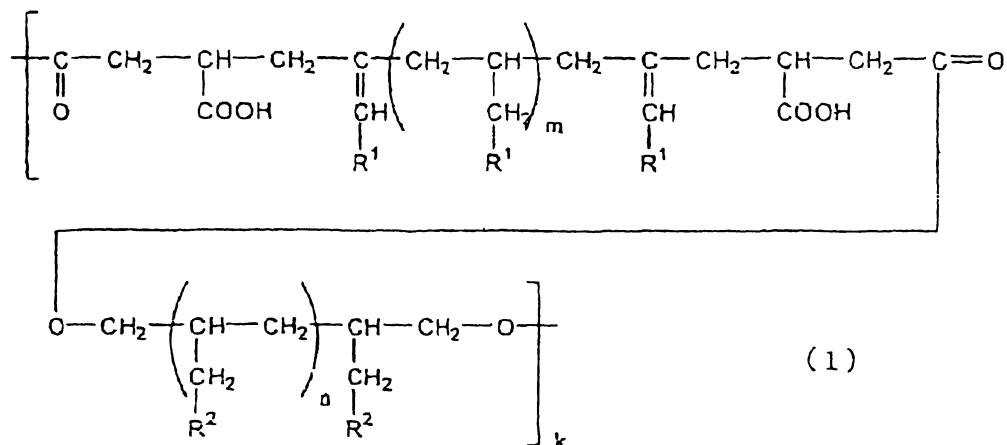
國 籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代 表 人：(中文) 1.鈴木憲一
(英文) _____

肆、中文發明摘要

發明之名稱：聚酯化嵌段共聚物及其製造方法

本發明提供一種新穎之聚酯化嵌段共聚物及其製造方法，詳言之，係可以一般式（1）、（2）或（3）表示的聚酯化嵌段共聚物（例如，可以下列一般式（1）表示的聚烯／聚烯嵌段共聚物），其特徵為：可藉由末端馬來酸化合物與末端羥基化合物間之酯化反應而製得者。



伍、英文發明摘要

發明之名稱：