

公 告 本

申請日期	84 年 12 月 7 日
案 號	84113039
類 別	C08F12/08

A4
C4

Int. Cl⁶

503243

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	經官能化之對-烷基苯乙烯聚合物及共聚物
	英 文	Functionalized para-alkylstyrene polymers and copolymers
二、發明 創作人	姓 名	(1) 亞布辛梅玉·沛提爾 Patil, Abhimanyu Onkar
	國 籍	(1) 美國
	住、居所	(1) 美國新澤西州西田市瑞普利路九一四號 914 Ripley Avenue, Westfield, NJ 07090, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頌工程研究公司 Exxon Research and Engineering Company
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國新澤西州〇七九三二-〇三九〇佛羅罕公 園公園路一八〇號 180 Park Avenue, Florham Park, NJ 07932- 0390, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 傑·魯克 Luecke, J. E.

裝

訂

線

(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 1994 年 11 月 29 日 346,972 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明相關領域

本發明是有關於經官能化之對－烷基苯乙烯及異烯烴的共聚物。

本發明背景資料

含有苯乙烯的聚合物，尤其是對－烷基苯乙烯及碳數在 4 至 7 之異烯烴的共聚物，在技藝上是為人熟知的。事實上，對－烷基苯乙烯及異烯烴的共聚物為低 T_g 的彈性體，它擁有低的透氣性、獨特的調濕 (d a m p i n g) 性質、優良的抗環境老化性及低的表面能量，這使它們特別為許多應用所需要。不幸的是，這些聚合物也有低的反應性及與其他大部份聚合物的相溶性很差等的缺點。於是存在著對帶有較多供摻合用相溶單元之含對－烷基苯乙烯單元的官能化聚合物及共聚物的需求。

因此本發明的一個目標是要使含有對－烷基苯乙烯的聚合物與反應性基團進行官能化，以便可藉著接枝技術來使經官能化聚合物可與其他聚合物共同反應起來或能夠相溶。

本發明概要

因此，本發明提供一種經官能化苯乙烯聚合物或共聚物，彼含有如以下化學式的經官能化對－烷基苯乙烯片段：

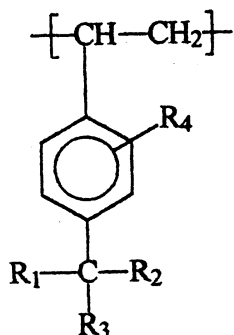
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

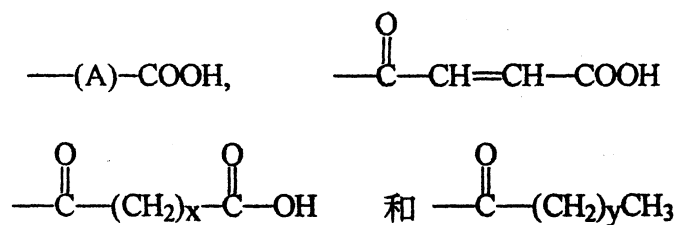
訂

A7
B7

五、發明說明 (2)



其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 在彼此無關下選自氫、鹵化物、烷基及一級和二級鹵素烷基，以及 R_4 選自具有下列化學式的基團：



其中 x 是 2 至大約 10 的整數， y 是 0 至大約 20 的整數，以及 A 是碳數在 2 至大約 10 的線型羰基或碳數在 3 至大約 10 的分支羰基。

本發明的新穎共聚物可使用在形成聚合物摻合物的特定用途上。比如可藉著使經官能化聚合物與多醇、聚胺或之類反應而可用作相溶劑 (c o m p a t a b i l i z e r) 。

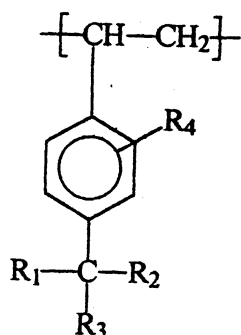
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

本發明詳細說明

含有對－烷基苯乙烯的聚合物可依據本發明方法來進行官能化。特別適合進行官能化之含對－烷基苯乙烯的聚合物為碳數在 4 至 8 之異烯烴與可以下列化學式表示之對－烷基苯乙烯片段的共聚物



其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 在彼此無關下選自氫、鹵化物、烷基及一級和二級鹵素烷基。然而在本發明實際操作當中，特別適宜者為異丁烯與對－甲基苯乙烯的共聚物。

前面的聚合物是在路易士酸存在下，以含有對－烷基苯乙烯的聚合物或共聚物與酸酐、鹵鹵化物或內酯作用來進行官能化的。

特別適宜的酸酐包括丁二酸酐、順丁烯二酸酐及對苯二甲酸酐。

特別適宜的鹵鹵化物包括乙鹵、異丁鹵、及丙鹵鹵化物，尤其是氯化物。

特別有用的內酯包括 γ －丁內酯、 δ －丁內酯、 α －甲基－ γ －丁內酯、 β －甲基－ γ －丁內酯、 γ －戊內酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

、d - 戊內酯、e - 己內酯。

任何路易士酸都可用來製備經官能化之含有對 - 烷基苯乙烯的聚合物；然而，較佳的路易士酸是以像硼、鋁、鎢、銻、鈦、鉛、錫、砷、銻及鉍等金屬為主者。特別適宜者為含有鹵化物的上述金屬化合物，比如三氟化硼、三氯化鋁、二氯化鋁等等。

通常官能化可在像脂族或芳族烴類的烴類稀釋劑存在或在像二硫化碳、硝基苯、二氯甲烷、1, 2 - 二氯乙烷等的極性溶劑存在下進行。

聚合物的官能化通常是在大約 - 50 °C 至大約 100 °C 的溫度下以足以將官能基 - 即烷基羰基、烷基或烯基羧酸 - 加到含對 - 烷基苯乙烯之聚合物芳族環上的時間來進行。

鹵鹵化物、酸酐、或內酯相對含有對 - 烷基苯乙烯之聚合物中苯乙烯單元的比值可變化很大。然而一般會使用的是在含對 - 烷基苯乙烯之聚合物中，每 1 莫耳苯乙烯片段有大約 0.01 至 1.0 莫耳鹵鹵化物、酸酐或內酯者。

一般而言，鹵鹵化物具有 2 至大約 14 個碳原子，酸酐具有 4 至大約 12 個碳原子；以及所用內酯具有 3 至大約 11 個碳原子。

以下實施例用以說明本發明：

實施例 1

本實施例所用對 - 甲基苯乙烯及異丁烯的共聚物含有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

15.0 wt % 的對-甲基苯乙烯，其餘為異丁烯。共聚物的重量平均分子量 (M_w) 為 377,500，數目平均分子量 (M_n) 為 149,600，以及多分散性為 2.52。

在配備有冷凝管、氮氣起泡器及滴液漏斗的 3 頸瓶中使 5.00 克的共聚物溶於 50 ml 的二氯甲烷中。然後加入 0.64 克的丁二酸酐，並在通氮氣及室溫下使溶液進行一小時的攪拌。加入 1.70 克的 $AlCl_3$ ，並在室溫下使混合物進行 6 小時的攪拌。原本無色黏稠溶液會在 $AlCl_3$ 加入後 5 分鐘內變成黏稠紅棕色。將反應混合物加到 200 ml 丙酮中來使產物沉澱下來。使產物與 200 ml 的 0.1 N 稀 HCl 一起攪拌一小時，使過濾，以 200 ml 水和接著以 100 ml 丙酮沖洗。抽真空下使產物乾燥。

產物的紅外線光譜與起始聚合物者相似，只多了屬於羧酸及羧酸官能性的波峰。產物的紅外線光譜在 $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ 呈現屬於羧酸的寬廣波峰，而在 1690 cm^{-1} 的陡峭波峰及在 1630 cm^{-1} 的寬廣波峰屬特徵羧基。

實例 2

在配備有冷凝管、氮氣起泡器及滴液漏斗的 3 頸瓶中使 3.00 克如實施例 1 之對-甲基苯乙烯與異丁烯的共聚物—其中含有 15.0 wt % 對-甲基苯乙烯—溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

於 20 ml 的二氯甲烷中。然後加入 0.38 克順丁二酸酐，並在通氮氣及室溫下使溶液進行 30 分鐘的攪拌。加入 1.00 克的 $AlCl_3$ ，並在室溫下使混合物進行 1 小時的攪拌。原本無色黏稠溶液會在 $AlCl_3$ 加入後立刻變成黏稠紅棕色。將反應混合物加到 100 ml 甲醇中來將產物分離出來。產物以 200 ml 丙酮沖洗，然後在抽真空下使其乾燥。

產物的紅外線光譜與起始聚合物者相似，只多了屬於羧酸及羧酸官能性的波峰。產物的紅外線光譜在 $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ 呈現屬於羧酸的寬廣波峰，而在 1707 cm^{-1} 及在 1674 cm^{-1} 呈現兩根特徵羰基波峰。

實施例 3

在配備有冷凝管、氮氣起泡器及滴液漏斗的 250 毫升 3 頸瓶中使 5.00 克如實施例 1 之對-甲基苯乙烯與異丁烯的共聚物—其中含有 15.0 wt. % 對-甲基苯乙烯—溶於 50 ml 的二氯甲烷中。然在通氮氣及室溫下加入 1.70 克的 $AlCl_3$ 及 1 克的乙醯基-1- ^{13}C 氯化物，並在室溫下使溶液進行 6 小時的攪拌。原本無色黏稠溶液會在 $AlCl_3$ 加入後 5 分鐘內變成黏稠紅棕色。將反應混合物加到 200 ml 丙酮水混合液 (50 : 50) 中來使產物沉澱下來。產物以 200 ml 丙酮沖洗，然後在抽真空下使其乾燥。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

產物的紅外線光譜在 1647 cm^{-1} 呈現兩根特徵羰基波峰。

實施例 4

本實施例所用對 - 甲基苯乙烯及異丁烯的共聚物含有 $15.0\text{ wt}\%$ 的對 - 甲基苯乙烯，其餘為異丁烯。共聚物的重量平均分子量 (M_w) 為 $377,500$ ，數目平均分子量 (M_n) 為 $149,600$ ，以及多分散性 (M_w/M_n) 為 2.52 。

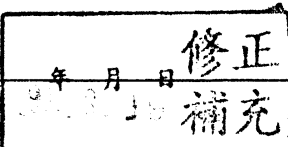
在配備有冷凝管、氮氣起泡器及滴液漏斗的 3 頸瓶中使 3.00 克的共聚物溶於 50 ml 的二氯甲烷中。然後加入 0.75 克 γ - 丁內酯，並在通氮氣及室溫下使溶液進行一小時的攪拌。加入 2.00 克的 AlCl_3 ，並在室溫下使混合物進行攪拌。產物會立刻變成暗紅色。將反應混合物加到 200 ml 丙酮 / 甲醇混合液 ($50:50$) 中， 15 分鐘後產物會沉澱下來。產物以 200 ml 水沖洗，倒掉，以 200 ml 丙酮沖洗。抽真空下使產物乾燥。產物的紅外線光譜在 $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ 呈現屬於羧酸的寬廣波峰。

實施例 5

配備有冷凝管、氮氣起泡器及滴液漏斗的 100 毫升 3 頸瓶中使 1.00 克依實施例 1 說明製程製備的經酸官能基化共聚物溶解在 25 ml 甲苯中。先加入 25 ml

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



五、發明說明(8)

的乙醇，然後加入 2 ml 的濃硫酸。通氮氣下使溶液在溫度為 85 °C 的油浴中加熱達六小時。將反應混合物加到 200 ml 水中來使產物分離出來。產物以水沖洗三次，然後以丙酮沖洗。抽真空來使產物乾燥。

產物的紅外線光譜顯示在 3500 - 3000 cm^{-1} 屬於羧酸基團的寬廣波峰消失了，而在 1738 cm^{-1} 和 2829 cm^{-1} 有新的特徵酯類波峰，以及在 1690 cm^{-1} 有屬於羰基的波峰。使用紫外線 (UV) 及折射率 (RI) 偵測儀在 THF 溶液中對所得有酯類官能基的共聚物進行凝膠滲透層析法 (GPC)，結果顯示對 - 甲基苯乙烯的官能性是很均勻地散布在整個分子量範圍內。酯類產物的 ^{13}C NMR 顯示在 173 ppm 及 202 ppm 分別有屬於酯類及酮類羰基的兩個羰基波峰。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

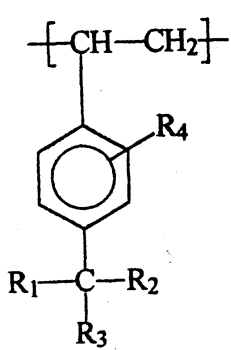
裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

經官能化之對-烷基苯乙烯聚合物
及共聚物

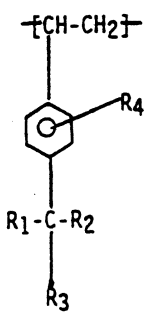
本發明提供了一種經官能化的苯乙烯型聚合物或共聚物，彼含有如下列化學式的經官能化對-烷基苯乙烯片段：



其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 在彼此無關下選自氫、鹵化物、烷基及一級和二級鹵素烷基，以及 R_4 選自具有下列化學式的基團：

英文發明摘要 (發明之名稱： FUNCTIONALIZED PARA-ALKYLSTYRENE POLYMERS AND COPOLYMERS

The present invention provides a functionalized styrenic polymer or copolymer which contains functionalized para-alkylstyrene moiety having the formula:



wherein R_1 , R_2 , and R_3 are independently selected from hydrogen, alkyl and primary and secondary halo alkyl, and R_4 is selected from a group having the formula:

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

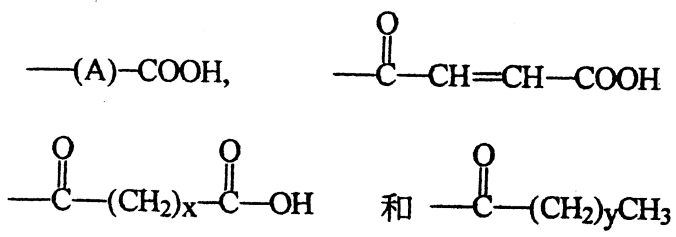
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

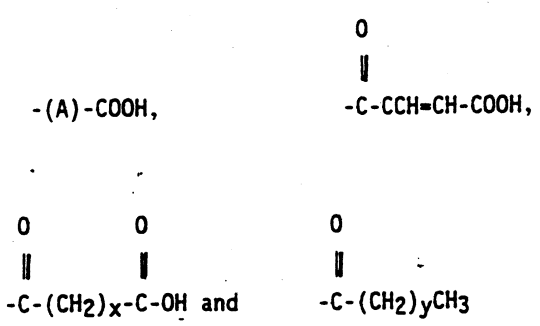


其中 x 是 2 至大約 10 的整數，y 是 0 至大約 20 的整數，以及 A 是碳數在 2 至大約 10 的線型羰基或碳數在 3 至大約 10 的分支羰基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱:)



wherein x is an integer of from 2 to about 10, y is an integer from ranging from 0 to about 20 and A is a linear hydrocarbyl group of from 2 to about 10 carbon atoms or a branched hydrocarbyl group of from 3 to about 10 carbon atoms.

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公告本

A8
B8
C8
D8

91.8.19 修正

六、申請專利範圍

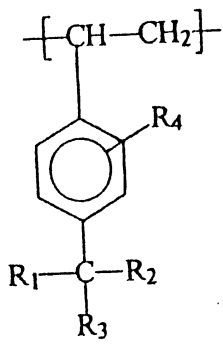
附件 2 (A)

第 84113039 號 專利 申請 案

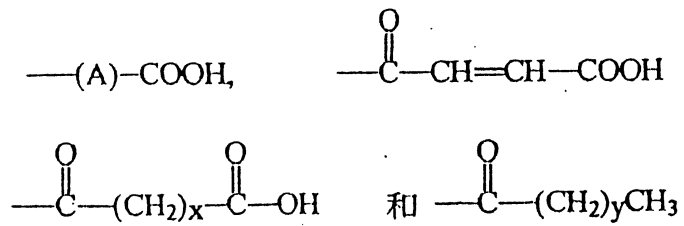
中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 91 年 8 月 19 日 呈

1 . 一種 經 官 能 化 的 對 - 烷 基 苯 乙 烯 聚 合 物 或 共 聚 物 , 其 含 有 任 意 位 在 聚 合 物 鏈 上 之 下 式 所 示 之 單 體 單 元 :



其 中 R_1 、 R_2 、及 R_3 分 別 選 自 氫、 $C_1 - C_4$ 烷 基 及 $C_1 - C_4$ 一 級 和 二 級 鹵 烷 基 , 以 及 R_4 選 自 下 式 所 示 之 基 團 :



其 中 x 是 2 至 10 的 整 數 , y 是 0 至 20 的 整 數 , 以 及 A 是 具 2 至 10 個 碳 原 子 之 的 線 型 烴 基 或 具 3 至 10 個 碳 原 子 之 支 鏈 烴 基 。

2 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 的 經 官 能 化 的 對 - 烷 基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

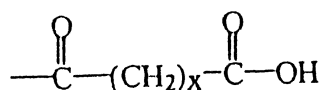
裝訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

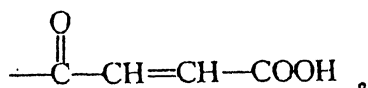
苯乙烯聚合物或共聚物，其中對－烷基苯乙烯聚合物為對－烷基苯乙烯與具4－7個碳原子之異烯烴的共聚物。

3．如申請專利範圍第2項的經官能化的對－烷基苯乙烯聚合物或共聚物，其中R₄為

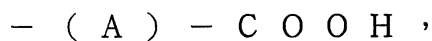


其中x是如申請專利範圍第1項所定義者。

4．如申請專利範圍第2項的經官能化的對－烷基苯乙烯聚合物或共聚物，其中R₄為

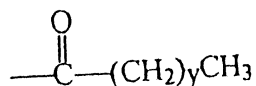


5．如申請專利範圍第2項的經官能化的對－烷基苯乙烯聚合物或共聚物，其中R₄為



其中A是如申請專利範圍第1項所定義者。

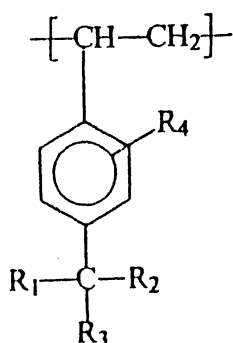
6．如申請專利範圍第2項的經官能化的對－烷基苯乙烯聚合物或共聚物，其中R₄為



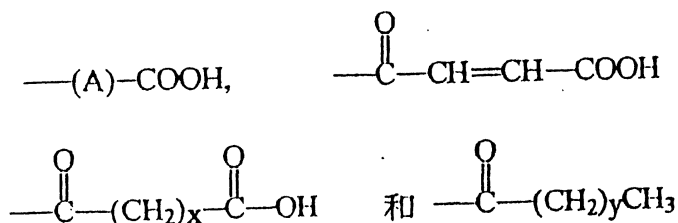
六、申請專利範圍

其中 y 是如申請專利範圍第 1 項所定義者。

7. 如申請專利範圍第 1 項之經官能化的對-烷基苯乙烯聚合物或共聚物，其含有具 4-7 個碳原子之異烯烴與經官能化的對-烷基苯乙烯，其中經官能化的對-烷基苯乙烯是如下所示：



其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 分別選自氫、 $C_1 - C_4$ 烷基及 $C_1 - C_4$ 一級和二級鹵烷基，以及 R_4 選自下式所示之基團：



其中 x 是 2 至 10 的整數，y 是 0 至 20 的整數，以及 A 是具 2 至 10 個碳原子之的線型烴基或具 3 至 10 個碳原子之支鏈烴基。

8. 如申請專利範圍第 7 項的經官能化的對-烷基苯乙烯聚合物或共聚物，其中異烯烴為異丁烯，以及 R_1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

六、申請專利範圍

、 R_2 、及 R_3 為氫。

9. 一種用以使含有對－烷基苯乙烯的聚合物或共聚物官能化的方法，其包含：

令聚合物或共聚物與選自具2－22個碳子之醯鹵化物、具4－12個碳原子之酸酐、和具3－11個碳原子之內酯的試劑反應，反應是在路易士酸觸媒的存在下、在－50℃至100℃之溫度，在烴類稀釋劑的存在下，試劑相對於聚合物或共聚物中之對－烷基苯乙烯基團之莫耳比為0.01：1至10：1，及一段足以使聚合物或共聚物官能化的時間之條件下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線