

發明專利說明書 200306986

(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：92108454 ※IPC分類：C07¹⁰/6

※申請日期：92年04月11日

壹、發明名稱：

(中文) 改質丙烯系聚合物之製造方法及其方法所得改質丙烯系
聚合物

(英文) 改質プロピレン系重合体の製造方法及びその方法で得
られた改質プロピレン系重合体

貳、發明人(共 5 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 金丸正實

(英文) Kanamaru, Masami

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一一一

(英文) 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chi
ba Japan

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 出光石油化學股份有限公司

(英文) Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.

住居所地址：(中文) 日本國東京都墨田區橫網一丁目六一一

(或營業所) (英文) 6-1, Yokoami 1-chome, Sumida-ku, Tokyo,
Japan

國 籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代 表 人：(中文) 1.富永一途

(英文) 1.Tominaga, Kazuto

發明人 2

姓名：(中文) 南裕
(英文) Minami, Yutaka
住居所地址：(中文) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一一一
(英文) 1-1, Anesakikaigan, Ichibara-shi, Chi
ba Japan

發明人 3

姓名：(中文) 油谷亮
(英文) Aburatani, Ryo
住居所地址：(中文) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一一一
(英文) 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chi
ba Japan

發明人 4

姓名：(中文) 巽富美男
(英文) Takumi, Tomio
住居所地址：(中文) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一一一
(英文) 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chi
ba Japan

發明人 5

姓名：(中文) 藤村剛經
(英文) Fujimura, Takenori
住居所地址：(中文) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一一一
(英文) 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chi
ba Japan

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 ; 2002/04/12 ; 2002-110327

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明係有關改質丙烯單獨聚合物或改質丙烯系共聚物（以下兩者總稱為「改質丙烯系聚合物」。）之製造方法，其方法所取得之改質丙烯系聚合物及該改質丙烯系聚合物所成之粘著劑組成物。

更詳細者係有關本發明係有效製造具高粘著性密封膠、或聚烯烴之改質劑，如：為取得提昇與無機填料等互溶特性之聚烯烴改質劑、或做為聚烯烴表面處理劑等有用之改質丙烯系聚合物之方法，藉由本方法取得改質丙烯系聚合物及該丙烯系聚合物所成之粘著劑組成物者。

【先前技術】

先前技術中藉由不飽和羧酸或其酸無水物等使聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴進行接枝改性之烯烴系聚合物係做為各種樹脂改質劑、粘著性附與劑等用途之使用者。

而，利用芳環烯金屬系觸媒取得之低規則性聚丙烯，於鎂－鈦系觸媒取得之聚丙烯中進行摻混後，聚丙烯彈性率被控制，被期待多層薄膜中做為熱封層等之用途，更被要求其高強度、高粘著性者。

本發明於此情況下，以提供一種附與高粘著性、高強度、軟質性等於聚烯烴者，具高粘著性之密封膠、提昇與無機填料之互溶特性之聚烯烴等用途之有效改質劑為目的者。

(2)

【發明內容】

本發明者為開發具有該良好機能之改質劑，進行精密研討後結果發現，將具有特定性狀之丙烯單獨聚合物或丙烯系共聚物（以下兩者總稱為「丙烯系聚合物」。）以自由基啓發劑與有機酸進行改質處理後，可達成該目的。

本發明基於該發現進而完成者。

亦即，本發明係提供以下改質丙烯系聚合物之製造方法、以及藉由此等製造方法取得之改質丙烯系聚合體。

1. (a) $m m m m = 20 \sim 60$ 莫耳%、(b) $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ 、(c) $r m r m > 2.5$ 莫耳%、(d) $m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$ 、及(e)昇溫色譜法中 25°C 以下所溶出之成份量 (W25) 為 $20 \sim 100$ 重量%之丙烯單獨聚合物藉由自由基啓發劑與有機酸進行改質處理者為其特徵之改質丙烯單獨聚合物的製造方法。

2. 丙烯單獨聚合物更滿足藉由(f)凝膠滲透色譜法(GPC)法所測定之分子量分佈 (M_w / M_n) 為 5 以下，及/或(g)四磷溶媒中 135°C 所測定極限粘度 [η] 為 0.1 dl/g 以上條件之該 1 所載改質丙烯單獨聚合物之製造方法。

3. (h) $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ 測定之立體規則性指標 (P) 為 $55 \sim 90$ 莫耳%之丙烯系共聚物藉由自由基啓發劑與有機酸進行改質處理者為其特徵之改質丙烯系共聚物製造方法。

4. 丙烯系共聚物更滿足(i)凝膠滲透色譜法(GPC)

(3)

) 法所測定之分子量分佈 (M_w / M_n) 爲 5 以下，及 / 或
(j) 四磷溶媒中 135°C 下所測定之極限粘度 [η] 爲 0.1
dl/g 以上條件之該 3 所載改質丙烯系共聚物之製造方法

5. 以有機溶媒中進行改質處理之該 1 或 3 所載改質
丙烯單獨聚合物或改質丙烯系共聚物的製造方法。

6. 於熔融狀態下進行改質處理之該 1 或 3 所載改質
丙烯單獨聚合物或改質丙烯系共聚物的製造方法。

7. 以過氧化物做爲自由基啓發劑，以任意馬來酸酐
、丙烯酸、丙烯酸烷酯做爲有機酸使用之該 1 或 3 所載之
改質丙烯單獨聚合物或改質丙烯系共聚物之製造方法。

8. 於苯乙烯系化合物之共存下進行改質處理之該 1
或 3 所載之改質丙烯單獨聚合物或改質丙烯系共聚物的製
造方法。

9. 以該 1 所載製造方法所取得者爲其特徵之改質丙
烯單獨聚合物。

10. 以該 3 所載製造方法所取得者爲其特徵之改質丙
烯系共聚物。

11. 含有該 9 所載改質丙烯單獨聚合物之粘著劑組成
物。

12. 由 20~99 重量%之改質丙烯單獨聚合物與 80~
1 重量%附與粘著性樹脂所成之該 11 所載熱熔融粘著劑
組成物。

13. 含有該 10 所載之改質丙烯系共聚物之粘著劑組

(4)

成物。

14. 由 20~99 重量%改質丙烯系共聚物與 80~1 重量%附與粘著性樹脂所成之該 13 所載熱熔融粘著劑組成物。

【實施方式】

〔發明實施之最佳形態〕

以下針對本發明進行詳細說明

本發明改質丙烯單獨聚合物、改質丙烯系共聚物之製造方法中，分別以丙烯單獨聚合物、丙烯系共聚物做為改質處理之原料聚合物使用者。

本發明所使用丙烯單獨聚合物為具有以下 (a) ~ (e) 所示之性狀者。

(a) 內消旋五價基分率 (mmmm) 為 20~60 莫耳%

(b) 外消旋五價基分率 (rrrr) 與 (1 - mmmm) 為滿足以下條件者、

$$\{ rrrr / (1 - mmmm) \} \leq 0.1$$

(c) 五價基分率 (rmrm) 為超出 2.5 莫耳%之值者、

(d) 內消旋三價基分率 (mm)、外消旋三價基分率 (rr) 及三價基分率 (mr) 為滿足以下關係式者、

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 2.0$$

(e) 昇溫色譜法中，25℃以下所溶出之成份量 (

(5)

W25) 爲 20 ~ 100 重量 % 者。

本發明所使用丙烯單獨聚合物滿足上述關係後，取得薄膜、薄片之粘膩成份量與彈性率低的程度及透明均勻度均呈良好者。

亦即，彈性率低、軟質性（柔軟性）佳、粘膩成份少之表面特性（如：滲透、對其他製品轉移粘膩成份少等所代表之）亦良好，且，透明性亦良好之優點。

又，滿足該（c）之條件者增加其聚合物之無規性、更提昇其透明性。

又，該（d）之關係式係代表聚合物無規性之指標，愈接近 1 其無規性愈高，呈透明者，柔軟性與彈性恢復率之均衡度良好。

滿足該（d）條件者宜，較理想者爲 1.8 ~ 0.5，更佳者爲 1.5 ~ 0.5。

該內消旋五價基分率（*mmmm*）、外消旋五價基分率（*rrrr*）及外消旋內消旋外消旋內消旋（*rmrm*）係藉由 A. Zambelli 等於「*Macromolecules*, 6, 925 (1973)」所揭示方法爲基準，藉由 ^{13}C -NMR 光譜之甲基信號所測定聚丙烯分子鏈中五價基單位之內消旋分率、外消旋分率、及外消旋內消旋外消旋內消旋分率者。

內消旋分率（*mmmm*）愈大代表其立體規則性愈高之意。

當本發明所使用丙烯單獨聚合物之內消旋五價基分率（*mmmm*）不足 20 莫耳 % 時，則造成粘膩之起因。

(6)

超出 60 莫耳 % 則彈性率變高而不理想。

又， $[rrrr] / (1 - mmmm)$ 之值係由該五價基單位分率求取者，代表丙烯單獨聚合物規則性分佈之均勻度指標者。

此值變大則規則性分佈廣，使用既存觸媒系製造如先行聚丙烯之高規則性聚丙烯與無規聚丙烯混合物，代表增加粘膩性、降低透明性者。

本發明所使用丙烯單獨聚合物之 $[rrrr / (1 - mmmm)]$ 超出 0.1 則造成粘膩之起因。

更且，當外消旋內消旋外消旋內消旋分率 (rrmr) 為 2.5 莫耳 % 以下則降低透明性。

又，(d) 之關係式，亦即 $[mm \times rr / (mr)^2]$ 之值為 2 以上時，透明性將降低、柔軟性與彈性恢復率之均衡度變差。

另外， ^{13}C -NMR 光譜之測定係依 A. Zambelli 等以「*Macromolecules*, 8, 687 (1975)」所揭示之頂點歸屬，於下記裝置及條件進行之。

裝置：日本電子 (株) 製 JNM-EX400 型 ^{13}C -NMR 裝置

方法：氫核完全去耦法

濃度：220mg / ml

溶媒：1, 2, 4-三氯苯與重苯 90 : 10 (容量比) 混合溶媒

溫度：130°C

(7)

脈衝幅度：45°

脈衝重覆時間：4 秒

累計：10000 回

< 計算式 >

$$M = (m / S) \times 100$$

$$R = (\gamma / S) \times 100$$

$$S = P_{\beta\beta} + P_{\alpha\beta} + P_{\alpha\gamma}$$

S = 總丙烯單位之側鏈甲基碳原子之信號強度

$$P_{\beta\beta} : 19.8 \sim 22.5 \text{ ppm}$$

$$P_{\alpha\beta} : 18.0 \sim 17.5 \text{ ppm}$$

$$P_{\alpha\gamma} : 17.5 \sim 17.1 \text{ ppm}$$

$$\gamma : \text{外消旋五價基鏈} : 20.7 \sim 20.3 \text{ ppm}$$

$$m : \text{內消旋五價基鏈} : 21.7 \sim 22.5 \text{ ppm}$$

本發明所使用丙烯單獨聚合物於昇溫色譜法、25°C 以下所溶出丙烯系聚合物成份量 (W25) 為 20~100 重量% 者。

較佳者為 30~100 重量%，特別以 50~100 重量% 為最佳。

W25 係代表其丙烯單獨聚合物是否為軟質之指標。

此值愈小則彈性率高、成份變多、及 / 或代表立體規則性分佈不均度極廣之意。

本發明中，W25 不足 20% 則無柔軟性，變得不理想。

又，W25 係指如以下操作法，藉由裝置構成及測定條

(8)

件的昇溫色譜法之測定後所求取溶出曲線之 TREF 柱體溫度 25°C 時，未吸附於填充劑所溶出成份之量（重量%）

。

(1) 操作法

將試料溶液導入調整溫度為 135°C 之 TREF 柱體中，再以降溫速度 5°C / 小時緩緩降溫至 0°C，放置 30 分鐘後，使試料於填充劑表面呈結晶化。

隨後以昇溫速度 40°C / 小時使柱體昇溫至 135°C，取得溶出曲線。

(2) 裝置構成

TREF 柱體：GL 科學公司製 矽膠柱體

(4.6 ϕ × 150mm)

流動槽：GL 科學公司製 光路長 1mm KBr 槽

送液泵：Censhiu 科學公司製 SSC-3100 泵

活門烤箱：GL 科學公司製 MODEL554 烤箱

(高溫型)

TREF 烤箱：GL 科學公司製

二系列溫調器：理學工業公司 REX-C100 溫調器

檢出器：液體色譜法紅外檢出器

FOXBORO 社製 MIRAN 1A CVF

10 方閥：balco 公司製電動閥

環線：balco 公司製 500 μ l 環線

(9)

(3) 測定條件

溶媒：o-二氯苯

試料溫度：7.5g/l

注入量：500 μ l

馬達流量：2.0ml/分

檢出波數：3.41 μ m

柱體填充劑：chromosolub P (30~60網篩)

柱體溫度分布： $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以內

又，本發明該丙烯單獨聚合物針對該要件為滿足下記條件者宜。

(a') 內消旋五價基分率 (mmmm) 為 30~50%、

(b') 外消旋五價基分率 (rrrr) 與 (1 - mmmm) 為滿足以下關係，

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.08$$

(c') 外消旋內消旋外消旋內消旋分率 (rmr) 為超出 2.7 莫耳%之值者。

(d') 內消旋三價基分率 (mm)、外消旋三價基分率 (rr) 及內消旋外消旋分率 (mr) 為滿足以下關係式、且、 $mm \times rr / (mr)^2 \leq 1.8$

(e') 昇溫色譜中 25 $^\circ\text{C}$ 以下所溶出成份量 (W25) 為 30~100 重量%者。

本發明該丙烯單獨聚合物更針對該要件以滿足下記條件為特別理想者。

(a'') 內消旋五價基分率 (mmmm) 為 30~50%者

(10)

(b'') 外消旋五價基分率 (rrrr) 與 (1 - mmmm) 爲滿足以下關係者、

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.06$$

(c'') 外消旋內消旋外消旋內消旋分率 (rrmr) 爲超出 2.8 莫耳 % 之值者、

(d'') 內消旋三價基分率 (mm) 、外消旋三價基分率 (rr) 及內消旋外消旋分率 (mr) 爲滿足以下關係者、且、 $mm \times rr / (mr)^2 \leq 1.6$

(e'') 昇溫色譜法中 25°C 以下所溶出之成份量 (W25) 爲 50 ~ 100 重量 % 者。

本發明所使用丙烯單獨聚合物其該要件以外，凝膠滲透色譜法 (GPC) 所測定分子量分佈 (Mw / Mn) 爲 5 以下、及 / 或四磷溶媒中 135°C 所測定極限粘度 (η) 爲 0.1 dl / g 以上者宜，Mw / Mn 爲 4 以下爲更佳，Mw / Mn 爲 3.5 以下者特別理想。

當分子量分佈 (Mw / Mn) 超出 5 則將出現薄膜或薄片之粘膩性。

又，該分子量分佈 Mw / Mn 係藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 以下記裝置及條件下由所測定之聚乙烯換算重量平均分子量 Mw 及數平均分子量 Mn 所算出之值者。

< GPC 測定裝置 >

柱體：TOSO GMHHR - H (S) HT

(11)

檢出器：液體色譜圖用 R1 檢出器 WATERS150C

測定條件

溶媒：1, 2, 4-三氯苯

測定溫度：145℃

流速：1.0ml/分鐘

試料濃度：2.2mg/ml

注入量：160 μl

檢出線：Universal Calibration

解析程序：HT-GPC (Ver.1.0)

通常於丙烯聚合時，其丙烯單體亞甲基側之碳原子與觸媒活化點結合後，同順序進行丙烯單體之配位，聚合之，亦即，通常進行 1, 2 插入之聚合，偶而出現 2, 1 插入或 1, 3 插入者（亦稱異常插入）。

本發明所使用丙烯單獨聚合物以極少出現此 2, 1 插入或 1, 3 插入者宜。

又，此等插入之比例為滿足下記關係式（1）

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0(\%) \quad (1)$$

[式中，(m-2, 1) 代表 ^{13}C -NMR 所測定內消旋 2, 1 插入含有率（%）、(r-2, 1) 代表 ^{13}C -NMR 所測定外消旋 2, 1 插入含有率（%）、(1, 3) 代表 ^{13}C -NMR 所測定之 1, 3 插入含有率（%）。] 者宜，更滿足關係式（2）

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq (1.0\%) \quad (2)$$

(12)

者為更佳

特別是滿足關係式 (3)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.1(\%) \quad (3)$$

者為最理想者。

當未滿足此關係式 (1) 則將大幅降低結晶性，造成粘膩之起因。

另外，(m-2, 1)、(r-2, 1) 及 (1, 3) 係 Grassi 等報告 [*Macromolucules*, 21, p.617 (1988)] 及 Busico 等之報告 [*Macromolucuoles*, 27, P.7538 (1994)] 為基準進行決定 ^{13}C -NMR 光譜之頂點歸屬，由各頂點之積分強度求出各插入含有率。

亦即，(m-2, 1) 係針對總甲基碳領域之積分強度由歸屬於 17.2 ppm 附近所顯現 $\text{P}\alpha$, γ threo 之頂點積分強度之比所算出之內消旋 2, 1 插入含有率 (%)。

(r-2, 1) 係針對總甲基碳領域之積分強度由歸屬於 15.0 ppm 附近顯示 $\text{P}\alpha$, γ threo 之頂點積分強度之比所算出之外消旋 2, 1 插入含有率 (%)。

(1, 3) 係針對總甲基碳領域之積分強度由歸屬於 31.0 ppm 附近顯現 $\text{T}\beta$, γ + 之頂點積分強度之比所算出之 1, 3 插入含有率 (%)。

本發明所使用之丙烯單聚物實質上更於 ^{13}C -NMR 光譜測定中，未觀測出源於 2, 1 插入之分子鏈末端 (正丁基) 所歸屬之頂點者為更佳者。

有關此源於 2, 1 插入之分子鏈末端係於 Jungling 等

(13)

之報告〔 J. Polym. Sci. : Part A: Polym. chem., 33, P 1305 (1995) 〕為基準決定 ^{13}C -NMR 光譜之頂點歸屬，由各頂點之積分強度算出各插入含有率。

又，無規聚丙烯中，其顯現於 18.9 ppm 附近之頂點被歸屬於正-丁基之末端甲基碳。

另外，異常插入或分子鏈末端測定相關之 ^{13}C -NMR 測定係於該裝置及條件下進行即可。

又，本發明所使用之丙烯單獨聚合物除上述要件之外，更使其彈性率指標之沸騰二乙醚萃取為 5 重量% 以上者宜。

另外，該沸騰二乙醚萃取量之測定係依以下條件，利用索克斯果特回流萃取器進行測定之。

萃取試料：1~2g

試料形狀：粉末狀

(顆粒化者係使用粉碎後，做成粉末化者)

萃取溶媒：二乙醚

萃取時間：10 小時

萃取數：180 次以上

萃取量之算出方法：藉由下式算取之。

[二乙醚之萃取量 (g) / 裝入粉末重量 (g)] × 100

又，本發明所使用丙烯單獨聚合物除上述之外，更使張力彈性率為 100 MPa 以下者宜，更佳者為 70 MPa 以下者。

本發明所用之丙烯系共聚物具有以下 (h) 所示之性

(14)

狀者。

(h) ^{13}C -NMR 測定之立體規則性指標 (P) 為 55~90 莫耳%者。

本發明之丙烯系共聚物滿足上述關係後，則取得薄膜，薄片粘膩成份量與彈性率低下度與透明性均衡均為良好者。

亦即，彈性率低、軟質性（亦稱柔軟性）良好，粘膩成份少之表面特性（如：滲透，對其他製品之粘膩成份轉移少等代表之）均良好，且，透明性亦良好之特徵。

本發明之立體規則性指標 (P) 係利用該日本電子公司製之 JNM-EX 400 型 ^{13}C -NMR 裝置，使 ^{13}C -NMR 光譜與上述條件相同進行測定後，測定丙烯鏈之內消旋三價基 (mm) 分率後所求取值者。

此值愈大代表立體規則性愈高之意。

做為本發明丙烯系共聚物者其立體規則性指標 (P) 為 65~80 莫耳%者為更佳者。

當立體規則性指標 (P) 不足 55 莫耳%時，彈性率將太低導致成型性不良。

又，超出 90 莫耳%則呈硬質者無法變成軟質者。

另外，W25 為 30~100 重量%者，更佳者為 50~100 重量%。

當 W25 不足 25%時，則柔軟性消失。

又，W25 之意義與測定方法與上述相同者。

做為本發明丙烯系共聚物者，除上述要件之外，更使

(15)

DSC 測定之融解吸熱量 ΔH 為 20 J/g 以下者其軟質性佳更為理想。

ΔH 代表軟質與否之指標，此值愈大則彈性率愈高，降低軟質性之意者。

融點 (T_m) 及結晶化溫度 (T_c) 存在與否均可，惟，由軟質性之觀點視之，無或低值者，特別是 T_m 為 100°C 以下者宜。

又， T_m 、 T_c 、及 ΔH 係藉由 DSC 測定求取之。

亦即，利用示差掃描型熱量計 (parkin, elmer 公司製、DSC-7)，將 10 mg 試料，於氮氣下， 230°C 進行熔融 3 分鐘後，以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，降溫至 0°C 。

此時所取得結晶化發熱曲線之最大頂點其最高頂點為結晶化溫度： T_c 者。

更於 0°C 維持 3 分鐘後，以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 進行昇溫後，取得融解吸熱曲線最大頂點之最高頂點為融點： T_m 者，此時融解吸熱量為 ΔH 者。

本發明丙烯系共聚物除該要件之外，更以其彈性率指標之沸騰二乙醚萃取量為 5 重量% 以上者宜。

又，沸騰二乙醚萃取量之測定方法如上記。

且，其張力彈性率以 100 MPa 以下者宜，更佳者為 70 MPa 。

做為本發明丙烯系共聚物者具體例如：丙烯與乙烯及 / 或碳數 4~20 之 α -烯烴共聚物例者。

做為碳數 4~20 之 α -烯烴例者如：1-丁烯、1-戊

(16)

烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-月桂烯、1-四癸烯、1-己癸烯、1-辛癸烯、1-廿烯等例，本發明中，可使用此等中之1種或2種以上者。

做為本發明丙烯系共聚物者更以無規共聚物者為更佳。

又，由丙烯取得之結構單位以90莫耳%以上者宜，更佳者為95莫耳%以上。

另外，做為丙烯系共聚物者除上記要件之外，更藉由(i)凝膠滲透色譜法(GPC)所測定之分子量分佈(M_w/M_n)為5以下，及/或(j)以四磷溶媒中135°C所測定之極限粘度 $[\eta]$ 為0.1 dl/g以上者宜，更佳者為0.4 dl/g以上。

M_w/M_n 為4以下為更理想， M_w/M_n 為3.5以下為特別理想者。

當分子量分佈(M_w/M_n)超出5時，將於薄膜、薄片產生粘膩。

做為具有此性狀之本發明原料所使用丙烯系聚合物之製造方法於後進行詳述。

本發明改質丙烯系聚合物之製造方法係利用自由基發劑與有機酸進行該丙烯系聚合物之改質處理。

做為此改質處理所使用之有機酸者可用不飽和羧酸、其衍生物者。

做為不飽和羧酸例者如：丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、延胡索酸、衣康酸、巴豆酸、檸康酸、山梨聚糖、中

(17)

康酸、當歸酸等例。

又，做爲其衍生物例者爲酸無水物、酯、醯胺、亞胺金屬鹽等者，如：無水馬來酸、無水衣康酸、無水檸康酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、馬來酸單乙酯、丙烯酸醯胺、馬來酸單醯胺、馬來酸酐縮亞胺、N-丁基馬來酸酐縮亞胺、丙烯酸鈉、甲基丙烯酸鈉等例。

此等中又以無水馬來酸、丙烯酸爲特別理想者。

又，此等可單獨使用，亦可合併 2 種以上使用之。

另外，做爲自由基啓發劑者並無特別限定，可適當選自先行公知之自由基啓發劑，如：各種有機過氧化物、偶氮雙異丁腈、偶氮雙異戊腈、等偶氮系化合物中者，其中又以有機過氧化物爲較佳者。

做爲此有機過氧化物者如：二苯甲醯基過氧化物、二-3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、二月桂醯過氧化物、二癸醯過氧化物、二(2,4-二氯苯甲醯)過氧化物等二醯基過氧化物類、第三-丁基氫過氧化物、過氧氫化異丙基、過氧氫化二異丙苯、2,5-二甲基己烷-2,5-二過氧氫化物等過氧氫化物類、二-第丁-丁基過氧化物、二枯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基過氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基過氧化基)己烷-3, α , α' -雙(第三-丁基過氧基)二異丙苯等二烷基過氧化物類、1,1-雙(第三-丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,2-雙(第三-丁基

(18)

過氧基) 丁烷等過氧基縮酮類、第三-丁基過氧基辛酸酯、第三-丁基過氧基三甲基乙酸酯、第三-丁基過氧基新癸酸酯、第三-丁基過氧基苯甲酸酯等烷基全酯類、二-2-乙基己基過氧基二碳酸酯、二異丙基過氧基二碳酸酯、二-次-丁基過氧基二碳酸酯、第三-丁基過氧基異丙基碳酸酯等過氧基碳酸酯類等例。

其中又以二烷基過氧化物類為佳者。

又，此等可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用之。

做為此等有機化氧化物具體之市販品者如：日本油脂股份公司製之過己炔 25B、過丁基 D、過丁基 C、過己基 25B、過枯基 D、過丁基 D、過丁基 H、過己基 H、過枯基 H、過辛基 H、過枯基 P、過 menta H、過丁基 SM、permech N、Velomer AC、per hexa V、per hexa 22、Per hexa CD、per tetra A、Per hexa C、Per hexa 3M、Per hexa HC、Per hexa TMH、Per butyl IF、Per butyl Z、Per butyl A、Per bexyl Z、Per hexa 25Z、Per butyl E、Per butyl L、Per hexa 25MT、Per butyl I、Per butyl 355、Per butyl MA、Per bexyl I、Per butyl IB、Per bexyl O、Per butyl O、Per cyclo O、Per hexa 250、per octa O、Per butyl PV、Per bexyl PV、Per bexyl ND、Per butyl ND、per cyclo ND、per octa ND、per cymyl ND、di per ND、per leuyl SOP、per leuyl OPP、per leul MBP、per leul EEP、per leul IPP、per leul NPP、per leul ICP、per

(19)

leul IB、per leul SA、per leul S、per leul O、per leul L、per leul 355、Ni per BW、Ni per BMT Ni per CS 等例。

做為該有機酸及自由基啓發劑之使用量並未限定，可因應其做為目的之改質丙烯系聚合物所期待之物性進行適當選取，一般針對每 100 重量份所使用丙烯系聚合物時，有機酸以 0.1~50 重量份，較佳者為 0.1~30 重量份使用之，另外，一般自由基啓發劑以 0.01~10 重量份，較佳以 0.01~5 重量份使用之。

做為改質處理方法者並未特別限制，通常如：丙烯系聚合物與該有機酸及自由基啓發劑利用滾輥研磨機、密閉式混合器、擠壓器等，於 150~300℃、較佳者於 140~250℃ 之溫度下，進行熔融混煉 0.01~0.5 小時後反應之，或於丁烷、戊烷、己烷、環己烷、甲苯等烴系溶劑、氯苯、二氯苯、三氯苯等鹵化烴系溶劑、液化 α -烯烴等適當之有機溶劑中，或於無溶媒之條件下，-50℃~300℃，較佳者為 40~180℃ 之溫度下，藉由 0.1~2 小時反應後可進行改質丙烯系聚合物。

又，本發明中，可於苯乙烯系化合物之存在下進行此改質處理。

做為此苯乙烯系化合物者如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-乙基苯乙烯、對-丙基苯乙烯、對-異丙基苯乙烯、對-丁基苯乙烯、對-第三-丁基苯乙烯、對-苯基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、鄰-乙基苯

(20)

乙烯、鄰-丙基苯乙烯、鄰-異丙基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、間-乙基苯乙烯、間-異丙基苯乙烯、間-丁基苯乙烯、茛基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯等烷基苯乙烯類；對-甲氧基苯乙烯、鄰-甲氧基苯乙烯、間-甲氧基苯乙烯等烷氧基苯乙烯類；對-氯苯乙烯、間-氯苯乙烯、鄰-溴化苯乙烯、對-氟化苯乙烯、間-氟化苯乙烯、鄰-氟化苯乙烯、鄰-甲基-對-氟化苯乙烯等鹵化苯乙烯類；更如：三甲基矽烷苯乙烯、乙烯苯甲酸酯、二乙烯苯等例。

此等苯乙烯系化合物可單獨使用 1 種、或 2 種上併用者亦可。

又，其使用量為每 100 重量份丙烯系聚合物時，以 0.1~10 重量份，較佳者為 0.1~5 重量份使用之。

使用苯乙烯系化合物後，可更有效進行改質處理。

本發明亦提供此被改質處理之改質丙烯單獨聚合物及改質丙烯系共聚物者。

該改質丙烯單獨聚合物及改質丙烯系共聚物可於聚烯烴等附與高粘著性、高強度、軟質性等，可有效做為具高粘著性之密封膠者、或做為附與提升與無機填料互溶性之聚烯烴改質劑等之使用者。

酸改性量（有機酸之改質量）以 0.001~50 重量%者宜，較佳者為 0.01~40 重量%，更佳者為 0.05~30 重量%。

其中，當酸改性量超出 50 重量%時，則丙烯系聚合

(21)

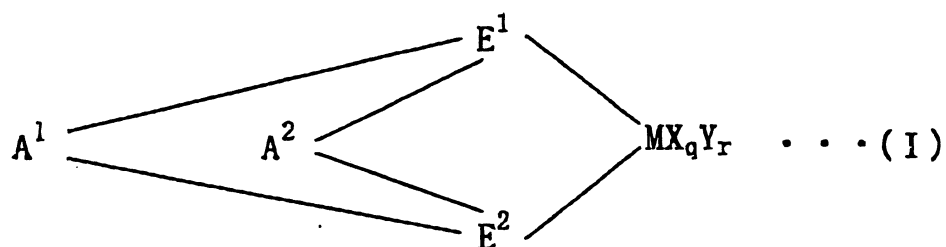
物之性質將大幅受損，不足 0.001 重量% 則於改質丙烯系聚合物所求取粘著強度、填料等添加物之分散性，塗裝性均不足。

本發明方法被改質處理之原料丙烯系聚合物係利用芳環烯金屬衍生物系觸媒可藉由單獨聚合或共聚後製造丙烯者。

本發明芳環烯金屬衍生物系觸媒中又以使用其配位基介著交聯基形成交聯結構之過渡金屬化合物者宜，又以組合介著 2 個交聯基形成交聯結構之過渡金屬化合物與助觸媒後取得之芳環烯金屬衍生物系觸媒使用後進行丙烯之單獨聚合或共聚之方法為更理想者。

具體例如：

(A) 一般式



[式中，M 代表周期表第 3~10 族或鑷系列之金屬元素， E^1 及 E^2 分別為選自取代環戊二烯基、茛基、取代茛基、雜環戊二烯基、取代雜環戊二炔基、醯胺基、磷鹽基、烴基及含矽基之配位基者，介著 A^1 及 A^2 形成交聯結構，又，此等可互為相同，亦可為相異者，X 代表 σ 結合性之配位基，當 X 為複數時，複數之 X 可為相同亦可為相異者，亦可與其他 X、 E^1 、 E^2 、或 Y 相互交聯者均可。Y 代表路易斯鹽基，當 Y 為複數時，複數之 Y 可為相同，

(22)

亦可為相異者，亦可與其他 Y、E¹、E² 或 X 相互交聯者，A¹ 及 A² 為結合 2 個配位基之二價交聯基者，碳數 1~20 烴基、碳數 1~20 之含鹵烴基、含矽基、含鍺基、含錫基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹- 或 -AlR¹- 者，R¹ 代表氫原子、鹵原子、碳數 1~20 之烴基或碳數 1~20 之含鹵烴基，此等可互為相同，亦可為相異者，q 為 1~5 之整數、[(M 之原子價) - 2 -] 者，r 代表 0~3 之整數。]

所代表含選自過渡金屬化合物，以及與 (B) (B-1) 該 (A) 成份之過渡金屬化合物或其衍生物進行反應後形成離子性絡合物之化合物及 (B-2) 鋁烯酸之成份之聚合用觸媒存在下，單獨聚合或共聚丙烯之方法例者。

該一般式 (I) 中，M 代表周期表第 3~10 族或鑰鹽化物系列之金屬元素，該具體例如：鈦、鋯、鉛、銻、鈳、鉻、錳、鎳、鈷、鈹、及鑰鹽化物系金屬等例，其中又以鈦、鋯、鉛其烯烴聚合活性等為較理想者。

E¹ 及 E² 分別為選自取代環戊二烯基、茛基、取代茛基、雜環戊二烯基、取代雜環戊二烯基、醯胺基 (-N<)、膦基 (-P<)、烴基 [>CR-、>C<] 及含矽基 [>SiR-、>Si<] (惟，R 為氫或碳數 1~20 之烴基或雜原子含有基者) 之配位基，介著 A¹ 及 A² 形成交聯結構者。

又，E¹ 及 E² 可互為相同，亦可為相異者。

(23)

此 E^1 及 E^2 以取代環戊二烯基、茛基及取代茛基為宜。

另外， X 代表 σ 結合性之配位基， X 為複數時，複數之 X 可為相同，亦可為相異者，更可與其他之 X 、 E^1 、 E^2 或 Y 進行交聯者。

做為該 X 之具體例者如：鹵原子、碳數 1~20 之烴基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 6~20 之芳氧基、碳數 1~20 之醯胺基、碳數 1~20 之含矽基、碳數 1~20 之磷化物基、碳數 1~20 之硫化物基、碳數 1~20 之醯基等例。

又， Y 代表路易斯鹽基、 Y 為複數時，複數之 Y 可為相同，亦可為相異者，或與其他 Y 、 E^1 及 E^2 或 X 相互交聯者亦可。

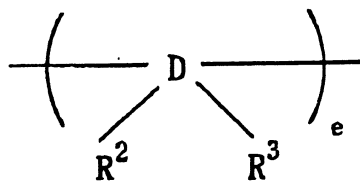
做為該 Y 之路易斯鹽基具體例者如：胺類、醚類、磷類、硫醚類等例。

A^1 及 A^2 為結合 2 個配位基之二價交聯基者，如：碳數 1~20 之烴基、碳數 1~20 之含鹵烴基、含矽基、含鍺基、含錫基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 、或 $-AlR^1$ 、 R^1 代表氫原子、鹵原子、碳數 1~20 之烴基、碳數 1~20 之含鹵烴基，此等可互為相同，亦可為相異者。

此交聯基中，至少 1 個由碳數 1 以上之烴基所成之交聯基者宜。

做為此交聯基例者，如：一般式

(24)



(D 代表碳、矽、或錫者， R^2 及 R^3 分別為氫原子或碳數 1~20 之烴基，此等可互為相同，亦可為相異者，又，亦可形成相互結合之環結構者。C 代表 1~4 之整數者。) 所示之例，其具體例如：亞甲基、乙烯基、亞乙基、亞丙基、異亞丙基、環亞己基、1,2-環己烯、亞乙烯基 ($\text{CH}_2 = \text{C} =$)、二甲亞矽烷基、二苯亞矽烷基、甲基苯亞矽烷基、二甲亞鍺烷基、二甲亞錫烷基、四甲基二亞矽烷基、二苯基二亞矽烷基等例。

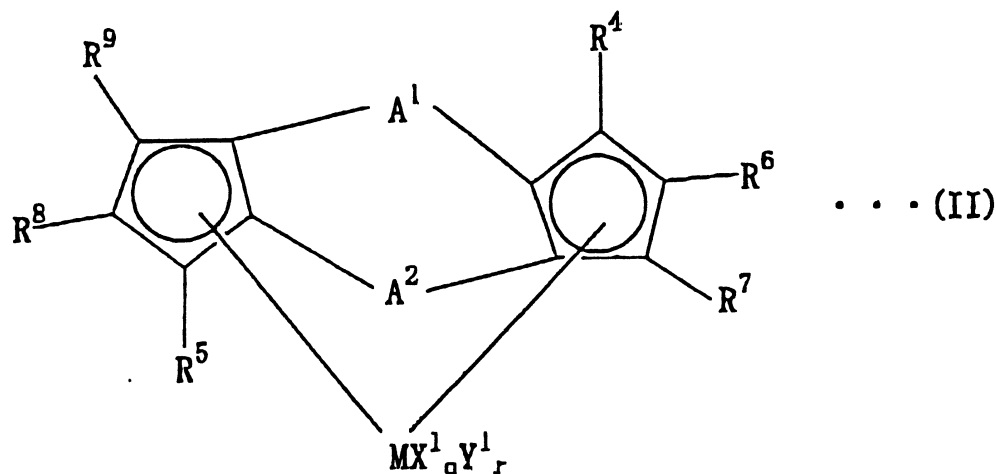
其中又以乙烯基、異亞丙基及二甲亞矽烷基為較佳者。

q 代表 1~5 之整數， $[(M \text{ 原子價}) - 2]$ 、r 代表 0~30 之整數者。

此一般式 (I) 所示之過渡金屬化合物中， E^1 及 E^2 為取代環戊二烯基，蒽基或取代蒽基時， A^1 及 A^2 之交聯基結合以 (1, 2') (2, 1') 二重交聯型者宜。

此一般式 (I) 所示過渡金屬化合物中以一般式 (II)

(25)



所示之二重交聯型雙環戊二烯衍生物做為配位基之過渡金屬化合物為宜。

該一般式 (II) 中， M 、 A^1 、 A^2 、 q 及 r 為與上述相同者。

X^1 代表 σ 結合性之配位基者， X^1 為複數時，複數之 X^1 可為相同，亦可為相異者，或可與其他之 X^1 或 Y^1 相互交聯者。

此 X^1 之具體例可為一般式 (I) X 之說明所示例者為相同之例者。

Y^1 代表路易斯鹽基， Y^1 為複數時，複數之 Y^1 可為相同，亦可為相異者，更可與其他之 Y^1 或 X^1 相互交聯者。

做為此 Y^1 之具體例者可與一般式 (I) Y 之說明所示例者為相同之例者。

$R^4 \sim R^9$ 分別代表氫原子、鹵原子、碳數 1~20 之烴基、碳數 1~20 之含鹵烴基、含矽基或含雜原子之基者、其至少 1 個務必為非氫原子者。

又， $R^4 \sim R^9$ 可互為相同，亦可為相異者，相互鄰接之基亦可形成相互結合之環者。

(26)

以此二重交聯型順環戊二烯基衍生物做爲配位基之過渡金屬化合物其配位基以(1, 2') (2, 1')二重交聯型者宜。

做爲一般式(I)所示之過渡金屬化合物具體例者如：
 (1, 2' - 乙烯) (2, 1' - 乙烯) - 雙(茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 亞甲基) (2, 1' - 亞甲基) - 雙(茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 異亞丙基) (2, 1' - 異亞丙基) - 雙(茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙烯) (2, 1' - 乙烯) - 雙(3-甲基茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙烯) (2, 1' - 乙基) - 雙(4, 5-苯並茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙基) (2, 1' - 乙烯) - 雙(4-異丙基茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙烯) (2, 1' - 乙基) - 雙(5, 6-二甲基茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙基) (2, 1' - 乙基) - 雙(4, 7-二異丙基茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙基) (2, 1' - 乙基) - 雙(苯基茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙基) (2, 1' - 乙基) - 雙(3-甲基-4-異丙基茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙基) (2, 1' - 乙基) - 雙(5, 6-苯並茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙基) (2, 1' - 異亞丙基) - 雙(茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 亞甲基) (2, 1' - 乙基) - 雙(茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 乙基) - 雙(茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 亞甲基) (2, 1' - 異亞丙基) - 雙(茛基)鋯二氯化物、
 (1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 二甲亞矽烷基) 雙(茛基)

(27)

鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(3-甲基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(3-正-丁基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(3-異-丙基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(3-三甲基矽烷基甲基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(3-苯基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(4, 5-苯並節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(4-異丙基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(5, 6-二甲基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(4, 7-二-異-丙基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(4-苯基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(3-甲基-4-異-丙基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) 雙(5, 6-苯並節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-異亞丙基) - 雙(節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-異亞丙基) - 雙(3-甲基節基) 鉛二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-異亞丙基) - 雙(3-

(28)

異 - 丙基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二甲亞矽烷基)
 (2, 1' - 異亞丙基) - 雙 (3 - 正 - 丁基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 異亞丙基)
 - 雙 (3 - 三甲基矽烷基甲基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 異亞丙基) - 雙 (3 - 三
 甲矽烷基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二甲亞矽烷基)
 (2, 1' - 異亞丙基) - 雙 (3 - 苯基節基) 鋇二氯化物
 、 (1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 亞甲基) - 雙 (節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 亞甲基) - 雙 (3 - 甲
 基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 亞甲基) - 雙 (3 - 異 - 丙
 基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 亞甲基) - 雙 (3 - 正 - 丁基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二甲亞矽
 烷基) (2, 1' - 亞甲基) - 雙 (3 - 三
 甲矽烷基甲基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二甲亞矽
 烷基) (2, 1' - 亞甲基) - 雙 (3 - 三
 甲矽烷基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二
 苯亞矽烷基) (2, 1' - 亞甲
 基) - 雙 (節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二
 苯亞矽烷基) (2, 1' - 亞甲
 基) - 雙 (3 - 甲
 基節基) 鋇二氯化物
 、 (1, 2' - 二
 苯亞矽烷基) (2, 1' - 亞甲
 基) - 雙 (3 - 異 - 丙
 基節基) 鋇二氯化物、 (1, 2' - 二
 苯亞矽
 烷基) (2, 1' - 亞甲
 基) - 雙 (3 - 正 - 丁
 基節基) 鋇二
 氯化物、 (1, 2' - 二
 苯亞矽
 烷基) (2, 1' - 亞甲
 基) - 雙 (3 - 三
 甲矽
 烷基
 甲基節基) 鋇二氯化物、 (1,

(29)

2'-二苯亞矽烷基) (2, 1'-亞甲基) - 雙(3-三甲
 矽烷基節基) 鋇二氯化物、((1, 2'-二甲亞矽烷基)
 (2, 1'-二甲亞矽烷基) (3-甲基環戊二烯基) (3'-
 -甲基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-乙烯) (2,
 1'-亞甲基) (3-甲基環戊二烯基) (3'-甲基環戊二
 烯) 鋇二氯化物、(1, 2'-乙烯) (2, 1'-異亞丙基
) (3-甲基環戊二烯基) (3'-甲基環戊二烯基) 鋇二
 氯化物)、(1, 2'-亞甲基) (2, 1'-亞甲基) (3
 -甲基環戊二烯基) (3'-甲基環戊二烯基) 鋇二氯化
 物、(1, 2'-亞甲基) (2, 1'-異亞丙基) (3-甲
 基環戊二烯基) (3'-甲基環戊二烯基) 鋇二氯化物、
 (1, 2'-異亞丙基) (2, 1'-異亞丙基) (3-甲基
 環戊二烯基) (3'-甲基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1
 , 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) (3,
 4-二甲基環戊二烯基) 3', 4'-二甲基環戊二烯基)
 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-異亞
 丙基) (3, 4-二甲基環戊二烯基) (3', 4'-二甲
 基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2,
 1'-亞甲基) (3, 4-二甲基環戊二烯基) (3', 4'-
 -二甲基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-亞甲基) (2,
 1'-亞甲基) (3, 4-二甲基環戊二烯基) (3',
 4'-二甲基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-亞甲基)
) (2, 1'-異亞丙基) (3, 4-二甲基環戊二烯基) (3',
 4'-二甲基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-亞

(30)

亞甲基) (2, 1' - 亞甲基) (3, 4 - 二甲基環戊二烯基) (3', 4' - 二甲基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1, 2' - 亞甲基) (2, 1' - 異亞丙基) (3, 4 - 二甲基環戊二烯基) (3', 4' - 二甲基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1, 2' - 異亞丙基) (2, 1' - 異亞丙基) (3, 4 - 二甲基環戊二烯基) (3', 4' - 二甲基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 二甲亞矽烷基) (3 - 甲基 - 5' - 乙基環戊二烯基) (3' - 甲基 - 5 - 乙基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 二甲亞矽烷基) (3 - 甲基 - 5 - 乙基環戊二烯基) (3' - 甲基 - 5' - 乙基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 二甲亞矽烷基) (3 - 甲基 - 5 - 異丙基環戊二烯基) (3' - 甲基 - 5' - 異丙基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 二甲亞矽烷基) (3 - 甲基 - 5 - 正 - 丁基環戊二烯基) (3' - 甲基 - 5' - 正 - 丁基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 二甲亞矽烷基) (3 - 甲基 - 5 - 苯基環戊二烯基) (3' - 甲基 - 5' - 苯基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 異亞丙基) (3 - 甲基 - 5 - 乙基環戊二烯基) (3' - 甲基 - 5' - 乙基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1, 2' - 二甲亞矽烷基) (2, 1' - 異亞丙基) (3 - 甲基 - 5 - 異 - 丙基環戊二烯基) (3' - 甲基 - 5' - 異 - 丙基環戊二烯基) 銦二氯化物、(1,

(31)

2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-異亞丙基) (3-甲基-5-正-丁基環戊二炔基) (3'-甲基-5'-正-丁基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-異亞丙基) (3-甲基-5-苯基環戊二烯基) (3'-甲基-5'-苯基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-乙炔) (3-甲基-5-乙基環戊二烯基) (3'-甲基-5'-乙基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-乙炔) (3-甲基-5-異-丙基環戊二烯基) (3'-甲基-5'-異-丙基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-乙炔) (3-甲基-5-正-丁基環戊二烯基) (3'-甲基-5'-正-丁基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-乙炔) (3-甲基-5-苯基環戊二烯基) (3'-甲基-5'-苯基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-亞甲基) (3-甲基-5-乙基環戊二烯基) (3'-甲基-5'-乙基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-亞甲基) (3-甲基-5-異-丙基環戊二烯基) (3'-甲基-5'-異-丙基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-亞甲基) (3-甲基-5-正-丁基環戊二烯基) (3'-甲基-5'-正-丁基環戊二烯基) 鋇二氯化物、(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-亞甲基) (3-甲基-5-苯基環戊二烯基) (3'-甲基-5'-苯基環戊

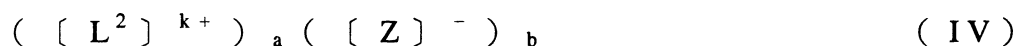
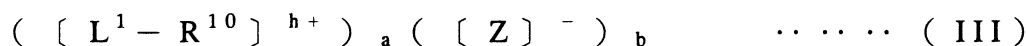
(32)

二烯基) 鋯二氯化物、(1, 2'-乙烯)(2, 1'-亞甲基)(3-甲基-5-異-丙基環戊二烯基)(3'-甲基-5'-異-丙基環戊二烯基) 鋯二氯化物、(1, 2'-乙烯)(2, 1'-異亞丙基)(3-甲基-5-異-丙基環戊二烯基)(3'-甲基-5'-異丙基環戊二烯基) 鋯二氯化物、(1, 2'-亞甲基)(2, 1'-亞甲基)(3-甲基-5-異-丙基環戊二烯基)(3'-甲基-5'-異-丙基環戊二烯基) 鋯二氯化物、(1, 2'-亞甲基)(2, 1'-異亞丙基)(3-甲基-5-異-丙基環戊二烯基)(3'-甲基-5'-異-丙基環戊二烯基) 鋯二氯化物等及使此等化合物中之鋯以鈦或鉛取代者為示例。

當然並未限定於此者。

另外，亦可為其他族或鑰鹽化物系列之金屬元素類似化合物者。

又，(B) 成份中之(B-1) 成份係與該(A) 成份之過渡金屬化合物相互反應後，形成離子性絡合物之化合物者均可使用之，如以下一般式(III)、(IV)



(惟， L^2 為 M^2 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 R^{13}_3C 或 $R^{14}M^3$ 者。)

[(III)，(IV) 式中， L^1 為路易斯鹽基， $\{Z\}^-$ 為非配位性陰離子 $\{Z^1\}$ 及 $\{Z^2\}^-$ ，其中 $\{Z^1\}$ 之複數基為結合元素之陰離子，亦即， $\{M^1G^1G^2 \dots \dots G^f\}^-$ (其中， M^1 代表周期表第 5~15 族元素，較佳者為周期

(33)

表第 13~15 族元素者。G¹~G⁵ 分別代表氫原子、鹵原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 2~40 之二烷基胺基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之芳氧基、碳數 7~40 之烷基芳基、碳數 7~40 之芳烷基、碳數 1~20 之鹵取代烴基、碳數 1~20 之醯氧基、有機非金屬基、或碳數 2~20 含雜原子之烴基者。G¹~G⁵ 中 2 個以上形成環亦可。f 代表 [(中心金屬 M1 之原子價) + 1] 之整數。)、 [Z²] 代表酸解離定數逆數之對數 (PKa) 為 -10 以下之布朗斯台德酸單獨或布朗斯台德酸及路易斯酸之組合共軛鹽基、或一般被定義為超強酸之酸共軛鹽基者。又，亦可配位路易斯酸鹽基者。另外，R¹⁰ 為氫原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 6~20 之芳基、烷基芳基或芳烷基，R¹¹ 及 R¹³ 分別為環戊二烯基、取代環戊二烯基、茛基或芴基、R¹³ 代表碳數 1~20 之烷基、芳基、烷基芳基、或芳烷基者。R¹⁴ 為四苯基卟啉、酞菁等大環狀配位基者。K 為 [L¹~R¹⁰] [L²] 之離子價數為 1~3 之整數，a 為 1 以上之整數、b = (k x a) 者。M² 代表含有周期表第 1~3、11~13、17 族元素者，M³ 代表周期表第 7~12 族元素者。]

所代表者可適於使用之。

其中，L¹ 之具體例如：氫、甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯胺、N,N-二甲基苯胺、三甲胺、三乙胺、三-正-丁胺、甲基二苯胺、吡啶、對-溴-N,N-二甲苯胺、對-硝基-N,N-二甲苯胺等胺

(34)

類；三乙膦、三苯膦、二苯膦等膦類；四氫噻吩等硫醚類、苯甲酸乙酯等酯類；乙腈、苯甲腈等腈類之例者。

做為 R^{10} 之具體例者如：氫、甲基、乙基、苄基、三苯甲基等例， R^{11} 、 R^{12} 之具體例如：環戊二烯基、甲基環戊二烯基、乙基環戊二烯基、五甲基環戊二烯基等例者。

做為 R^{13} 之具體例者如：苯基、對-甲苯基、對-甲氧基苯基等例， R^{14} 之具體例如：四苯吡吩、酞菁、烯丙基、甲代烯丙基等例。

又， M^2 之具體例如：Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I、 I_3 等例， M^3 之具體例如：Mn、Fe、Co、Ni、Zn 等例。

另外， $[Z^1]^-$ ，亦即， $[M^1G^1G^2 \dots G^5]$ 中 M^1 之具體例如：B、Al、Si、P、As、Sb 等者，較佳者為 B 及 Al 者。

又，做為 G^1 、 $G^2 \sim G^5$ 之具體例者如：做為二烷基基之二甲胺基、二乙胺基等，做為烷氧基或芳氧基之甲氧基、乙氧基、正-丁氧基、苯氧基等，做為烴基例者如：甲基、乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、異丁基、正-辛基、正-廿基、苯基、對-甲苯基、苄基、4-第三-丁苯基、3,5-二甲苯基等，做為鹵原子之氟、氯、溴、碘，做為含雜原子烴基之對-氟苯基、3,5-二氟苯基、五氟苯基、3,4,5-三氟苯基、五氟苯基、3,5-雙(三氟甲基)苯基、雙(三甲矽烷基)甲基等，有機非金屬基之五甲錫基、三甲矽烷基、三甲鎳烷基、二苯肼基、二環己錫基、二苯硼等例。

(35)

又，非配位性陰離子，亦即， pK_a 為 -10 以下之布朗斯台德酸單獨或布朗斯台德酸及路易斯酸組合之共軛鹽基 $[Z^2]^-$ 之具體例如：三氟甲烷磺酸陰離子 $(CF_3SO_3)^-$ 、雙(三氟甲烷磺醯)甲基陰離子、雙(三氟甲烷磺醯)苄基陰離子、雙(三氟甲烷磺醯)醯胺、過氯酸陰離子 $(ClO_4)^-$ 、三氟醋酸陰離子 $(CF_3CO_2)^-$ 、六氟錫陰離子 $(SbF_6)^-$ 、氟磺酸陰離子 $(FSO_3)^-$ 、氯磺酸陰離子 $(ClSO_3)^-$ 、氟磺酸陰離子 / 5-氟化錫 $(FSO_3 / SbF_5)^-$ 、氟磺酸陰離子 / 5-氟化砷 $(FSO_3 / AsF_5)^-$ 、三氟甲烷磺酸 / 5-氟化錫 $(CF_3SO_3 / SbF_5)^-$ 等例。

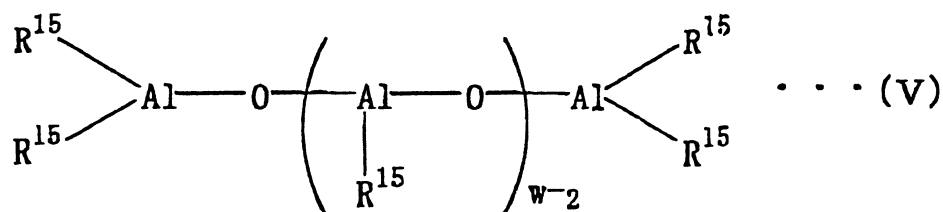
與此該 (A) 成份之過渡金屬化合物反應後形成離子性絡合物之離子性化合物，亦即，(B-1) 成份化合物之具體例如：四苯硼酸三乙銨、四苯硼酸三-正-丁銨、四苯硼酸三甲銨、四苯硼酸四乙銨、四苯硼酸甲酯(三-正-丁基)銨、四苯硼酸苄酯(三-正-丁基)銨、四苯硼酸二甲基二苯銨、四苯硼酸三苯(甲基)銨、四苯硼酸三甲苯胺噲、四苯硼酸甲酯吡啶噲、四苯硼酸苄酯吡啶噲、四苯硼酸甲酯(2-氟基吡啶噲)、四(庚氟苯基)硼酸三乙銨、四(庚氟苯基)硼酸三-正-丁銨、四(庚氟苯基)硼酸三苯銨、四(庚氟苯基)硼酸四-正-丁銨、四(戊氟苯基)硼酸四乙銨、四(戊氟苯基)硼酸苄酯(三-正-丁基)銨、四(戊氟苯基)硼酸甲酯二苯銨、四(戊氟甲苯基)硼酸三苯酯(甲基)銨、四(戊氟苯基)硼酸甲苯胺噲、四(戊氟苯基)硼酸二甲苯胺噲、四(戊氟

(36)

苯基) 硼酸三甲苯胺噶、四(戊氟苯基) 硼酸甲酯吡啶噶、四(戊氟苯基) 硼酸苄酯吡啶噶、四(戊氟苯基) 硼酸甲酯(2-氟基吡啶噶)、四(戊氟苯基) 硼酸苄酯(2-氟基吡啶噶)、四(戊氟苯基) 硼酸甲酯(4-氟基吡啶噶)、四(戊氟苯基) 硼酸三苯磷、四〔雙(3,5-二氟基) 苯基〕 硼酸二甲苯胺噶、四苯基硼酸二茂鐵噶、四苯基硼酸銀、四苯基硼酸三苯甲酯、四苯基硼酸四苯吡啶錳、四(戊氟苯基) 硼酸二茂鐵噶、四(戊氟苯基) 硼酸(1,1'-二甲基二茂鐵噶)、四(戊氟苯基) 硼酸癸甲二茂鐵噶、四(戊氟苯基) 硼酸銀、四(戊氟苯基) 硼酸三苯甲酯、四(戊氟苯基) 硼酸鋰、四(戊氟苯基) 硼酸鈉、四(戊氟苯基) 硼酸四苯吡啶錳、四苯基硼酸銀、六氟磷酸銀、六氟砷酸銀、過氯酸銀、三氟醋酸銀、三氟甲烷磺酸銀等例。

與此(B-1)成份之該(A)成份過渡金屬化合物反應後可形成離子性絡合物之化合物可單獨使用1種，亦可合併2種以上使用之。

另外，做為(B-2)成份之鋁烯酸例者如：一般式(V)



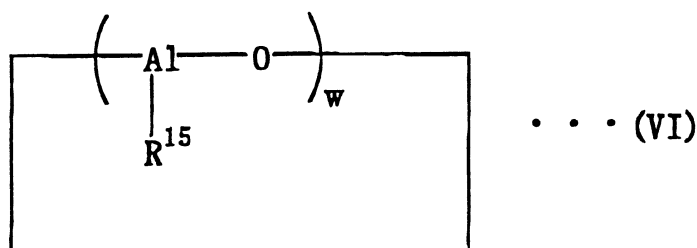
(式中， R^{15} 代表碳數 1~20，較佳者為 1~12 之烷

(37)

基、脂烯基、芳基、芳烷基等烴基、或鹵原子、 w 代表平均聚合度，一般為 2~50，較佳者為 2~40 之整數。

又，各 R^{15} 可為相同，亦可為相異者。）

所示之鏈狀鋁稀酸，及一般式 (VI)



(式中， R^{15} 及 w 與上記一般式 (V) 為相同者。)

所示之環狀鋁稀酸例者。

做為該鋁稀酸之製造方法例者如：烷基鋁與水等之縮合劑相互接觸之方法例者，該方法並無特別限定，可依一般公知方法為基準進行反應即可。

例如：①將有機鋁化合物溶於有機溶劑後放置，將此與水相互接觸之方法，②於聚合時，加入該有機鋁化合物後，再進行加水之方法，③含於金屬鹽等之結晶水、無機物、有機物之吸附水與有機鋁化合物相互反應之方法，④於四烷基二鋁稀酸中使三烷基鋁進行反應後，更使水進行反應之方法等。

另外，做為鋁稀酸例者，亦可為甲苯不溶性者。

此等鋁稀酸可單獨使用 1 種，亦可合併 2 種以上使用之。

(A) 觸媒成份與 (B) 觸媒成份相互之使用比例以 (B-1) 化合物做為 (B) 觸媒成份使用時，莫耳比為 10 : 1~1 : 100 者宜，更佳者為 2 : 1~1 : 10，若超出此範

(38)

圍則單位重量聚合物之觸媒成本將提高，而不實用。

又，以（B-2）化合物使用時，莫耳比為 1：1～1：1,000,000 者宜，更佳者為 1：10～1：10,000。

若超出該範圍則單位重量聚合物之觸媒成本變高，而不實用。

做為觸媒成份（B）者可單獨使用（B-1）、（B-2），亦可合併 2 種以上使用之。

做為本發明所使用丙烯系聚合物製造時之聚合用觸媒者除該（A）成份及（B）成份之外，可使用做為（C）成份之有機鋁化合物者。

其中，做為（C）成份之有機鋁化合物者如：一般式（VII）



〔式中， R^{16} 代表碳數 1～10 之烷基，J 代表氫原子、碳數 1～20 之烷氧基、碳數 6～20 之芳基或鹵原子、v 為 1～3 之整數者〕

所示化合物被使用之。

做為該一般式（VII）所示化合物之具體例者如：三甲鋁、三乙鋁、三異丙鋁、三異丁鋁、二甲鋁氯化物、二乙鋁氯化物、甲基鋁二氯化物、乙基鋁二氯化物、二甲鋁氯化物、二異丁基鋁氫化物、二乙基鋁氫化物、乙基鋁倍半氫化物等例。

此等有機鋁化合物可單獨使用 1 種，亦可合併 2 種以上使用之。

(39)

本發明所使用丙烯系聚合物製造中，使用該（A）成份，（B）成分及（C）成份後，亦可進行預備接觸者。

預備接觸可於（A）成份中進行接觸（B）成份後進行者，其方法並未特別限定，可使用公知方法。

藉由此等預備接觸後可有效提昇觸媒活性，降低助觸媒（B）之使用比例，降低觸媒成本。

又，（A）成份與（B-2）成份接觸後，出現上述效果之同時，亦有效提高分子量。

另外，預備接觸溫度一般以 $-20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 為宜，較佳者為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳者為 $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

預備接觸中，做為溶媒不活化烴者可使用脂肪族烴基、芳香族烴基等。

其中又以脂肪族烴基為特別理想者。

該（A）觸媒成份與（C）觸媒成份之使用比例以莫耳比為 $1:1 \sim 1:10,000$ 者宜，較佳者為 $1:5 \sim 1:2,000$ 、更佳者為 $1:10 \sim 1:1,000$ 。

使用該（C）觸媒成份後，可提昇過渡金屬之聚合活性，惟，太多時，將浪費有機鋁化合物，同時多量殘存於聚合物中而不理想。

本發明中，至少1種觸媒成份擔載於適當載體後可使用之。

該載體種類並未受限，無機氧化物，此外之無機載體，及有機載體均可使用之，而，又以無機氧化物載體或此外之無機載體為特別理想者。

(40)

做為無機氧化物載體之具體例如： SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、此等混合物，如：二氧化矽氧化鋁、沸石、純粒鐵、玻璃纖維等例。

其中又以 SiO_2 、 Al_2O_3 為特別理想者。

另外，該無機氧化物載體亦可含有少量之碳酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽等。

做為上記以外之載體者如： MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等鎂化合物等等所示之一般式 $\text{MgR}^{17}_x\text{X}^1_y$ 所示之鎂化合物，其絡鹽等例。

其中， R^{17} 代表碳數 1~20 之烷基，碳數 1~20 之烷氧基，或碳數 6~20 之芳基， X^1 代表鹵原子或碳數 1~20 之烷基， x 為 0~2， y 為 0~2，且， $x+y=2$ 者。

各 R^{17} 及各 X^1 可分別為相同，亦可為相異者。

又，做為有機載體例者如：聚苯乙烯、苯乙烯-二乙烯苯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、取代聚苯乙烯、聚丙烯酸酯等聚合物、澱粉、碳等例。

做為本發明所使用之載體例者以 MgCl_2 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等為宜。

又，載體大小依其種類及製法而異，一般平均粒徑為 1~300 μm ，較佳者為 10~200 μm ，更佳者為 20~100 μm 。

當粒徑小則聚合物中微粉增大，粒徑大則聚合物中粗大粒子增加，容積密度降低，造成料斗之阻塞原因。

(41)

又，載體比表面積通常為 $1 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳者為 $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積為 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，較佳者為 $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

當比表面積或細孔容積均不在該範圍時，將降低其觸媒活性。

另外，比表面積及細孔容積可依 BET 法由被吸附之氮氣體積求取之（*Journal of the American chemical society*，第 60 卷，第 309 頁（1938 年））。

更且，該載體為無機氧化物載體時，通常以 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，較佳者以 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 進行燒成後使用為宜。

至少 1 種觸媒成份擔載於該載體時，至少擔載任一（A）觸媒成份及（B）觸媒成份者宜，更佳者為擔載（A）觸媒成份及（B）觸媒成份兩者。

針對至少任一（A）成份及（B）成份擔載於該載體之方法並未特別限定，一般可使用①（A）成份及（B）成份之至少一方與載體進行混合之方法，②以有機鋁化合物或含鹵矽化合物進行處理載體後，與不活性溶媒中（A）成份及（B）成份之至少一方進行混合之方法，③使載體與（A）成份及／或（B）成份與有機鋁化合物或含鹵矽化合物相互反應之方法，④於載體擔載（A）成份或（B）成份之後，與（B）成份或（A）成份進行混合之方法，⑤（A）成份與（B）成份相互之接觸反應物與載體進行混合之方法，⑥（A）成份與（B）成份相互進行接觸反應時，使載體共存之方法者。

(42)

另外，該④、⑤、及⑥之反應中，亦可添加（C）成份之有機鋁化合物。

本發明中，接觸該（A）、（B）、（C）時，亦可照射彈性波後再調製觸媒者。

彈性波一般以超音波為特別理想例者。

具體而言，其周波數為 1~1000kHz 之超音波，較佳者為 10~500kHz 之超音波例者。

此取得之觸媒可暫時進行溶媒餾去後，做成固體取出之後用於聚合，亦可直接用於聚合。

又，本發明於聚合系內進行（A）成份及（B）成份之至少一方的擔載載體操作後，可生成觸媒。

至少任一（A）成份及（B）成份與載體更於必要時可使用加入該（C）成份之有機鋁化合物，於常壓~20 kg/cm² 進行加入乙烯等之烴基，於 -20~200℃ 下進行 1 分鐘至 2 小時之預備聚合後生成觸媒粒子之方法者。

本發明中，（B-1）成份與載體相互之使用比例以重量比為 1:5~1:10,000，更佳者為 1:10~1:500，（B-2）成份與載體相互之使用比例以重量比為 1:0.5~1:1,000，更佳者為 1:1~1:50。

做為（B）成份者使用混合 2 種以上時，各（B）成份與載體相互之使用比例以重量比為該範圍內者宜。

又，（A）成份與載體相互之使用比例以重量比為 1:5~1:10,000，更佳者為 1:10~1:500。

（B）成份〔（B-1）成份或（B-2）成份〕與載體

(43)

相互之使用比例，或（A）成份與載體相互使用比例若超出該範圍則將降低其活性。

如此調製之本發明聚合用觸媒平均粒徑通常為 2~200 μm ，較佳者為 10~150 μm ，特別以 20~100 μm 為最佳，比表面積一般為 20~1,000 m^2/g ，較佳者為 50~500 m^2/g 。

當平均粒徑不足 2 μm 則聚合物中微粉將增加，反之，超出 200 μm 則聚合物中粗大粒子增加。

當比表面積不足 20 m^2/g ，則降低活性，超出 1,000 m^2/g 則將降低聚合物之容積密度。

又，本發明觸媒中，每 100 g 載體之過渡金屬量為 0.05~10 g，特別以 0.1~2 g 為最佳者。

當過渡金屬量不在該範圍內則將降低其活性。

如此擔載於載體後，可取得利於工業之高容積密度與良好粒徑分佈之聚合物。

本發明所使用之丙烯系聚合物係利用該聚合用觸媒後，使丙烯藉由單聚合或共聚後製造之。

此時之聚合方法並未受限，一般可使用漿料聚合法、氣相聚合法、塊狀聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法等任意方法者，其中特別以溶液聚合法、塊狀聚合法為最佳者。

聚合條件之聚合溫度一般以 -100~250 $^{\circ}\text{C}$ ，較佳者為 -50~200 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳者為 0~130 $^{\circ}\text{C}$ 。

對於反應原料之觸媒使用比例其原料單體 / 該（A）

(44)

成份（莫耳比）以 $1 \sim 10^8$ 者宜，特別以 $100 \sim 10^5$ 為更佳者。

聚合時間通常以 5 分鐘 ~ 10 小時為宜，反應壓力於常壓 ~ 20 MPa (G) 為宜，特別以常壓 ~ 10 MPa (G) 為最佳。

做為聚合物分子量之調節方法者係選擇各觸媒成份之種類、使用量、聚合溫度，更於氫的存在下進行聚合等者。

使用聚合溶媒時，可使用如：苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烴基、環戊烷、環己烷、甲基環己烷等脂環式烴基、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烴基、氯仿、二氯甲烷等鹵化烴基等者。

此等溶媒可單獨使用 1 種，亦可合併 2 種以上進行使用之。

又，亦可以 α -烯烴等單體做為溶媒使用之。

另外，可藉由聚合方法於無溶媒下進行之。

本發明又提供含有改質聚丙烯系聚合物之粘著劑組成物者。

亦即，本發明改質聚丙烯系聚合物附與適當配合物後，可用於熱熔融系粘著劑組成物者。

此配合物之例為附與粘著性之樹脂者，以生松脂做為原料之松香樹脂，由松樹精油取得之 α -蒎烯、 β -蒎烯做為原料之萜烯樹脂、石腦油等藉由熱分解後聚合含有生成做為副產物之不飽和烴基餾份後，進行樹脂化取得石油

(45)

樹脂，及其氫化物等例。

做爲附與粘著性樹脂例者如：出光石油化學製 I marb P-125、同 I marb P-100、同 I marb P-90、三井化學製、high lets T 1115、安原化學製 Cryaron K100、eskon 製 eskolets 5300、同 eskolets 2101、荒川化學製 Arkon P-100、hercules 製 Regalrez 1078 等例。

本發明中，考量與基劑聚合物之互溶性，以氫化物使用者宜。

其中又以熱安定性良好之石油樹脂氫化物爲更佳者。

又，本發明中，必要時可配合可塑劑、無機填料及氧化防止劑等各種添加劑。

做爲可塑劑之例者如：石蠟系操作油劑、聚烯烴系蠟、酞酸酯類、己二酸酯類、脂肪酸酯類、甘醇類、環氧系高分子可塑劑、萘系油等例。

無機填料之例如：粘土、滑石、碳酸鈣、碳酸鋇、等例。

氧化防止劑之例如：三壬苯磷酸酯、二硬脂烯季戊四醇二磷酸酯、Adecastav 1178 (旭電化(製))、Stamilaiser-TNP (住友化學(製))、grugafos 168 (chiba Sepeshiarty chemcals (製))、Sandstab P-EPQ (Sand (製))、等磷系氧化防止劑、2,6-二-第3-丁基-4-甲基苯酚、正-辛癸基-3-(3',5'-二-第3-丁基-4'-羥苯基)丙酸酯、Sumilaiser BHT (住友化學製))、gruganox 1010 (chiba specialty chemicals (

(46)

製))、等苯酚系氧化防止劑、二月桂基、3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、Sumilaiser-TPL(住友化學(製))、yoshinox DLTP(吉富製藥(製))、Antiox L(日本油脂(製))等離子系氧化防止劑等例。

本發明熱熔融粘著劑組成物係由改質丙烯系聚合物20~99重量%與附粘著性樹脂80~1重量%所組成者。

較佳者以25~95重量%之改質丙烯系聚合物及75~5重量%之附粘著性樹脂所成者。

特別又以35~75重量%之改質丙烯系聚合物及65~25重量%之附粘著性樹脂所成者為最理想者。

(熱熔融粘著劑組成物之製造方法)

本發明熱熔融粘著劑組成物係20~99重量%改質丙烯系聚合物與80~1重量%附粘著性樹脂，以及必要時所使用各種添加劑利用高速攪拌式混合器等進行乾式摻混後，藉由單軸或雙軸擠壓器、塑料變化研磨器、密閉式混合器等進行熔融混煉者。

必要時所使用之各種添加劑例者如：該可塑劑、無機填料及氧化防止劑等例者。

[實施例]

以下，以實施例為基準進行本發明更具體之說明，惟，本發明未受限於此等實施例者。

(47)

[製造例 1：丙烯單獨聚合物之製造]

(1) 絡合物之合成：

(1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) - 雙 (3-三甲矽烷基甲基節基) 鋁二氯化物之合成。

施嫩克瓶中使 3.0 g (6.97 mM) 之 (1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) - 雙 (節基) 之鋰鹽溶於 50 ml 四氫呋喃 (THF) 後，冷卻至 -78°C。緩緩滴入 2.1 ml (14.2 mM) 之碘甲基三甲矽烷基，室溫下進行攪拌 12 小時。

餾去溶媒後，加入 50 ml 乙醚，以飽和氯化銨進行洗淨之。

進行分液後，乾燥有機相之後，去除溶媒，取得 3.04 g (5.88 mM) 之 (1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) - 雙 - (3-三甲矽烷基甲基節基) (收率 84%)。

再於施嫩克瓶中氮氣流下置入該取得 3.04 g (5.88 mM) (1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) - 雙 (3-三甲矽烷基甲基節基) 與 50 ml 乙醚。

冷卻至 -78°C 後，加入 7.6 ml (11.7 mM) 之正 - 丁鋰己烷溶液 (1.54 莫耳 / l)，室溫下進行攪拌 12 小時。

餾去溶媒後，以 40 mL 之己烷洗淨所取得固體後，取得 3.06 g (5.07 mM) 之做為醚附加體之鋰鹽 (收率 73%)。

$^1\text{H NMR}$ (90MHz, THF-d₆) 之測定結果為： δ

(48)

0.04 (s, 18H, 三甲矽烷基) ,

0.48 (s, 12H, 二甲亞矽烷基)

1.10 (t, 6H, 甲基) , 2.59 (s, 4H, 亞甲基) ,

3.38 (q, 4H, 亞甲基) ,

6.2 – 7.7 (m, 8H, Ar-H) 。

氮氣流下，將該取得鋰鹽溶於 50 ml 甲苯。冷卻至 -78°C 後，於此滴入預先冷卻至 -78°C 之 1.2 g (5.1 mM) 四氯化鋁之甲苯 (20 ml) 懸浮液。

滴入後，室溫下進行攪拌 6 小時。餾去該反應溶液之溶媒。

由二氯甲烷使取得殘渣進行再結晶化後，取得 0.9 g (1.33 mM) 之 (1, 2'-二甲亞矽烷基) (2, 1'-二甲亞矽烷基) - 雙 (3-三甲基矽烷基節基) 鋁二氯化物 (收率 26%) 。

$^1\text{H NMR}$ (90MHz, CDCl_3) 之測定結果為： δ

0.0 (s, 18H, 三甲矽烷基) ,

1.02, 1.12 (s, 12H, 二甲亞矽烷基)

2.51 (dd, 4H, 亞甲基) ,

7.1 – 7.6 (m, 8H, Ar-H) 。

(2) 丙烯之聚合：

於內容積 10 L 加熱乾燥不銹鋼製高壓鍋中，置入 5 L 庚烷，5 mM 三異丁銨、10 μM 甲基苯胺鎢四 (全氟苯基) 硼酸酯、與 5 μM 之上述 (1) 所調製過渡金屬化合物

(49)

絡合物之（1，2'-二甲亞矽烷基）（2，1'-二甲亞矽烷基）-雙（3-三甲矽烷基甲基節基）鋇二氧化物。

再導入 0.03 MPa 之氫，攪拌之同時昇溫至 80°C，導入丙烯氣體、全壓至 0.8 MPa。

聚合反應中，壓力呈一定藉由調壓器供入丙烯氣體後，進行聚合 20 分鐘，經過 20 分鐘後取出內容物後，減壓下藉由乾燥後取得 1500 g 之聚丙烯。

〔製造例 2〕：

製造例 1 之（2）丙烯聚合中，以 2.5 mL 之甲基鋁稀酸（MAO、Albemer 公司製）之甲苯漿料（2 M/L）取代 10 μ M 甲基苯胺鎢四（全氟苯基）硼酸酯之使用後，聚合溫度為 60°C，聚合時間為 60 分鐘，使氫呈 0.03 MPa 之壓力進行導入之外，與製造例 1 同法進行丙烯之聚合。

聚合反應結束後，取出內容物，減壓下，乾燥後取得 1200 g 之聚丙烯。

〔製造例 3〕：

製造例 1 之（2）丙烯聚合中，氫量為 0.05 MPa 之外，與製造例 1 同法進行聚合丙烯。

聚合反應結束後取出內容物，減壓下乾燥之後，取得聚丙烯。

〔製造例 4〕：

(50)

製造例 2 丙烯聚合中，氫量為 0.6 MPa 之外，與製造例 2 同法進行聚合丙烯。

聚合反應結束後，取出內容物，減壓下乾燥之後，取得聚丙烯。

製造例 1~4 取得之丙烯單獨聚合物樹脂特性之評定結果如以下第 1 表所示。

(51)

第 1 表：丙 烯 單 獨 聚 合 物 之 評 定 結 果

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4
極限粘度[η]dl/g	0.43	1.9	0.39	0.17
mmmm 分率莫耳%	42	46	45	44
異常插入分率 2.1 插入/1.3 插入	0/0	0/0	0/0	0/0
rrrr/(1-mmmm)重量%	0.04	0.04	0.04	0.04
分子量分布(Mw/Mn)	2.2	2.1	2.0	2.0
rmm 分率 M%	3.0	2.9	3.0	3.0
mmrr/(mr) ²	1.2	1.3	1.2	1.3
融解吸熱量(ΔH)J/M	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
溶出分量(W25)Wt%	92	90	93	94

n.d：未觀測。

〔實施例 1：丙 烯 單 獨 聚 合 物 之 改 質〕

將製造例 1 取得之 5.0 g 丙 烯 單 獨 聚 合 物 及 300 mL 三 氯 苯 投 入 1 1 附 蛇 管 狀 內 管 燒 瓶 中，於 120℃ 下 進 行 攪 拌 1 小 時。

之後，投入 0.01 g 之有機過氧化物 2，5-二甲基-2，5-二(第三-丁基過氫基)己炔-3(日本油脂公司製「過己炔 25B」)及 0.1 g 之無水馬來酸，於 180℃ 下進行加熱攪拌 30 分鐘。

加熱結束後，放置至呈室溫後，投入 2 L 甲醇，濾別沈澱物，乾燥之後，取得改質丙 烯 單 獨 聚 合 物。

(52)

[實施例 2：改質丙烯單獨聚合物顆粒之製造]

將製造例 2 取得之丙烯單獨聚合物嵌段預先以鉸剪剪成 5 mm 角以內之大小後放置，將此 500 g 丙烯單獨聚合物與 1.5 g 無水馬來酸、及 0.1 g 之有機過氧化物 2, 5-二甲基-2, 5-二(第三-丁基過氧基)己炔-3(日本油脂公司製「過己炔 25 B」)於室溫下充份混合之後，利用雙軸擠壓器(東洋精機製作所製，實驗室用塑料研磨機 2D25W 型)，於樹脂溫度 180°C 下進行造粒，取得聚丙烯顆粒。

[實施例 3：改質丙烯單獨聚合物顆粒之製造]

實施例 2 中，使無水馬來酸變更為 5 g，過己炔 25 B 變更為 0.2 g，加入 5 g 苯乙烯之外，同法取得聚丙烯顆粒。

[實施例 4]

製造例 2 取得之 2 kg 丙烯單獨聚合物，40 g 無水馬來酸及 8 g 之 α , α' 雙(第三-丁基過氧基)二異丙苯(日本油脂公司製「per butyl P」之滲混物利用 20 mm 之雙軸擠壓器(東洋精機製作所製，實驗實用塑料研磨機 2D25W 型)，於樹脂溫度 230°C 下進行熔融混煉後，取得混煉物。

[實施例 5]

(53)

取 16 g 之 α , α' 雙 (第三 - 丁基過氧基) 二異丙苯 (日本油脂公司製 「 per butyl P 」) 之外 , 與實施例 4 同法做成熔融混煉物。

以下記方法 , 將實施例 1~5 取得之改質處理丙烯單聚物 , 其顆粒及熔融混煉物供於濕潤張力試驗 (表面張力之測定) 與酸變性量之測量。

其結果如第表 2 所示。

[比較例 1]

使用製造例 2 取得之丙烯聚合物 , 此直接呈薄片加壓成型後 , 做成聚丙烯成型品。

此未改質處理之聚丙烯成型品同法供於濕潤張力試驗。

其結果如第 2 表所示。

[實施例 6] : 丙烯單獨聚合物之改質

將 150 g 製造例 2 取得之丙烯單獨聚合物置入 1 l 之附攪拌翼可分離三口燒瓶中 , 昇溫至 160°C 後 , 添加 1.88 ml 過氧化二 - 第三 - 丁基 , 4.0 g 無水馬來酸。

約 30 分鐘攪拌後 , 投入不銹鋼底座 , 於冷後 , 取得改質丙烯單獨聚合物。

[實施例 7] : 丙烯單獨聚合物之改質

4.0 g 無水馬來酸來變更爲 15.0 g 之丙烯酸之外 , 與實

(54)

施例 6 同法取得改質丙烯單獨聚合物。

將實施例 6~7 取得之改質處理丙烯單獨聚合物以下記方法，供於濕潤張力試驗（表面張力測定），酸變性量之測定及粘著性試驗評定。

其結果第 3 表所示。

〔比較例 2〕

利用製造例 3 取得之丙烯聚合物，同法供於濕潤張力試驗（表面張力之測定），酸變性量之測定及粘著性試驗評定。

其結果示於第 3 表。

< 酸改性量之測定 >

求取酸改性量之方法係將變性前之聚丙烯與有機酸之摻混物利用 0.1 mm 調距板進行加壓後，測定 IR，作成特徵性羰（ $1600 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ ）之吸收量與由有機酸置入量作成檢量線，進行酸改性體加壓板之 IR 測定，決定改性率。

IR 測定機器：日本分光股份公司製 FT/IR-5300

< 濕潤張力試驗 >

進行評定維持塑膠薄膜表面之油墨、塗層、或粘著劑等能力之尺度的濕潤張力。

當塑膠表面之濕潤張力增加時，則可提昇油墨、塗層

(55)

、或粘著劑等之維持能力乃公知者。

評定係依 JIS K 6768 所規定之「塑膠薄膜及薄片濕潤張力試驗方法」進行實施者。

於特氟隆薄片挾住改質丙烯酸聚合物，利用 0.3 mm 之調距板於 230℃ 進行加壓後，作成評定用薄膜。

薄膜於室溫下放置 8 小時以上。

以和光純藥工業（股份）製之濕潤張力試驗用混合液做為試驗用混合液之使用，使混合液含於棉棒後塗佈於薄膜，經過 2 秒後，未出現液膜破損，維持原狀被評定為「濕潤」者。

由表面張力小之試驗用混合液依序進行試驗，以被評定為「濕潤」之最大混合液之表面張力做為薄膜之濕潤張力。

< 粘著性試驗之評定 >

粘著性試驗之評定係依剝離粘著強度試驗方法（JIS K 6854）為基準進行實施者。

將上述取得改質丙烯酸聚合物置入玻璃製試管中，於 200℃ 油浴進行加熱溶解之。

由寬 25 mm、長 150 mm、厚 0.5 mm 之細長型鋁板下端以玻璃棒均勻塗佈此聚合物至 100 mm。

由上面重疊同型鋁板後，立刻利用 200℃ 熱壓機，以 5 MPa 之壓力進行壓延 3 分鐘。

將此試驗片於室溫下放置 8 小時後，進行 T 形剝離試

(56)

驗。

測定係利用島津製作所製自動曲線 DCS-2000，以張力速度 100 mm/分鐘下之最大點載重做為粘著強度。

又，依以下基準進行觀測試驗後剝開面之情況。

◎：不可剝開。

○：粘著面 80% 以上藉由材料破損後剝離。

△：粘著面 80% 以下材料破損。

×：藉由界面剝離之（材料未破損、塗佈樣品殘存於整個塗佈面）。

表 2 酸改性體之各種性狀的測定結果

	酸改性率 重量 %	表面張力 mN/m	[η] dL/g	Mw/Mn
實施例 1	0.5	31	0.32	2.0
實施例 2	0.2	31	1.30	2.1
實施例 3	0.8	31	0.78	2.0
實施例 4	0.8	31	0.56	2.0
實施例 5	0.8	31	0.58	1.9
比較例	0	30 以下	1.9	2.1

(57)

表 3：濕潤性試驗、酸改性率及粘著性試驗之測定結果

	實施例 6	實施例 7	比較例 2
有機酸	無水馬來酸	丙烯酸	—
表面張力 (mN/m)	33	33	30 以下
酸改性率 (重量 %)	1.37	6.4	0
粘著性試驗評定狀態觀察	○	○	△
粘著性試驗評定粘著強度 (kN/m)	0.31	1.74	0.15

各實施例改質丙烯系聚合物如第 2 表及第 3 表所示，其表面張力為提昇者。

又，由第 3 表之粘著性試驗評定結果證明，藉由改性後粘著強度被提昇者。

〔產業上可利用性〕

本發明係可提供一種藉由改質處理具特定性狀之丙烯系聚合物後，於聚烯烴等附與高粘著性、高強度、軟質性等具有高粘著性之密封膠，提昇與無機填料等之互溶特性的聚烯烴，可有效做為改質劑等之改質丙烯系聚合物者。

本改質丙烯系聚合物特別可有效做為金屬、紙類等之粘著劑使用之。

肆、中文發明摘要

發明名稱：改質丙烯系聚合物之製造方法及其方法所得改質丙烯系聚合物

本發明係提供一種 (a) $m m m m = 20 \sim 60$ 莫耳%、(b) $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ 、(c) $r m r m > 2.5$ 莫耳%、(d) $m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$ 、以及 (e) 昇溫色譜法中，25°C 以下所溶出成份量 (W25) 為 20~100 重量%之丙烯單獨聚合物、或 (h) $^{13}C-NMR$ 測定後，立體規則性指標 (P) 為 55~90 莫耳%之丙烯系共聚物藉由自由基啓發劑與有機酸進行改質處理之改質丙烯系聚合物製造方法，該製造方法所取得之改質丙烯系聚合物及含該改質丙烯系聚合物之粘著劑組成物者。

本發明改質丙烯系聚合物於聚烯烴等可附與高粘著性、高強度、軟質性等，附與具高粘著性之密封膠，提昇與無機填料等之互溶特性之聚烯烴，特別可有效做為熱熔融粘著劑用樹脂之用者。

伍、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種改質丙烯單獨聚合物之製造方法，其特徵係使 (a) $m m m m = 20 \sim 60$ 莫耳%、(b) $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ 、(c) $r m r m > 2.5$ 莫耳%、(d) $m m \times r r / (m r) ^ 2 \leq 2.0$ 、及 (e) 昇溫色譜法中 $25^{\circ}C$ 下溶出成份量 (W25) 為 $20 \sim 100$ 重量%之丙烯單獨聚合物藉由自由基啓發劑與有機酸進行改質處理者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之改質丙烯單獨聚合物之製造方法，其中該丙烯單獨聚合物更進一步滿足藉由 (f) 凝膠滲透色譜法 (GPC) 所測定之分子量分佈 (M_w / M_n) 為 5 以下，及 / 或 (g) 四磷溶媒中 $135^{\circ}C$ 下所測定之極限粘度 $[\eta]$ 為 0.1 dl/g 以上之條件。

3. 一種改質丙烯系共聚物之製造方法，其特徵係使 (h) $^{13}C - NMR$ 測定之立體規則性指標 (P) 為 $55 \sim 90$ 莫耳%之丙烯系共聚物藉由自由基啓發劑與有機酸進行改質處理者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之改質丙烯系共聚物之製造方法，其中該丙烯系共聚物更進一步滿足 (i) 藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 所測定分子量分佈 (M_w / M_n) 為 5 以下、及 / 或 (j) 四磷溶媒中 $135^{\circ}C$ 所測定極限粘度 $[\eta]$ 為 0.1 dl/g 以上之條件。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項之改質丙烯單獨聚合物或改質丙烯系共聚物之製造方法，其中該方法係於有機溶媒中進行改質處理者。

(2)

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項之改質丙烯單獨聚合物或改質丙烯系共聚物之製造方法，其中該方法於熔融狀態下進行改質處理者。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項之改質丙烯單獨聚合物或改質丙烯系共聚物之製造方法，其中自由基啓發劑使用過氧化物，有機酸使用無水馬來酸、丙烯酸、丙烯酸烷酯中之任一種。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 3 項之改質丙烯單獨聚合物或改質丙烯系共聚物之製造方法，其係於苯乙烯系化合物之共存下進行改質處理。

9. 一種改質丙烯單獨聚合物，其特徵係如申請專利範圍第 1 項之製造方法所製得者。

10. 一種改質丙烯系共聚物，其特徵係如申請專利範圍第 3 項之製造方法所製得者。

11. 一種粘著劑組成物，其特徵係含有如申請專利範圍第 9 項之改質丙烯單獨聚合物者。

12. 如申請專利範圍第 11 項之熱熔融粘著劑組成物，其係由 20~99 重量%之改質丙烯單獨聚合物與 80~1 重量%之附粘著性樹脂所成。

13. 一種粘著劑組成物，其特徵係含有如申請專利範圍第 10 項之改質丙烯系共聚物者。

14. 如申請專利範圍第 13 項之熱熔融粘著劑組成物，其係由 20~99 重量%之改質丙烯系共聚物與 80~1 重量%之附粘著性樹脂所成者。

陸、(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

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無