



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679565 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200880017657. 1

(22) 申请日 2008. 03. 28

(30) 优先权数据

10-2007-0031572 2007. 03. 30 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/001750 2008. 03. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/120912 EN 2008. 10. 09

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 全炳浩 丁柳英 鲁基洙 卢庆燮

申培根

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司 11225

代理人 黄丽娟 刘晔

(51) Int. Cl.

C08F 220/04 (2006. 01)

C08F 210/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007021798 A1, 2007. 02. 22, 参见说明书

第 2 页第 2-10 行, 第 3 页第 5-14 行.

US 5376740 A, 1994. 12. 27, 说明书第 1 栏第 6 行至第 6 栏第 8 行.

US 4307211, 1981. 12. 22, 摘要, 权利要求 1-9.

US 4122248, 1978. 10. 24, 摘要, 权利要求 1.

US 3183217, 1965. 05. 11, 说明书第 2 栏第 50-61 行实施例 2, 第 5 栏第 23-46 行实施例 10.

审查员 张成龙

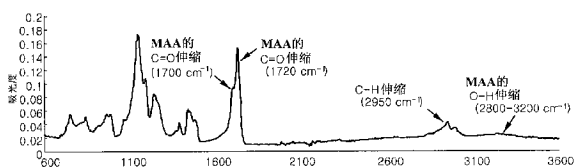
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 5 页

(54) 发明名称

包含链烯烃、丙烯酸酯和不饱和有机酸的共聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种包含至少一种链烯烃单体、至少一种丙烯酸酯单体和至少一种具有一个或多个双键的不饱和有机酸单体的共聚物, 以及制备该共聚物的方法。



1. 一种用于光学膜的共聚物,其包含:

0. 1 ~ 30 摩尔%的至少一种链烯烃单体;

40 ~ 99 摩尔%的至少一种丙烯酸酯单体;和

0. 1 ~ 30 摩尔%的至少一种具有一个或多个双键的羧酸单体,

其中所述共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 103 ~ 181°C。

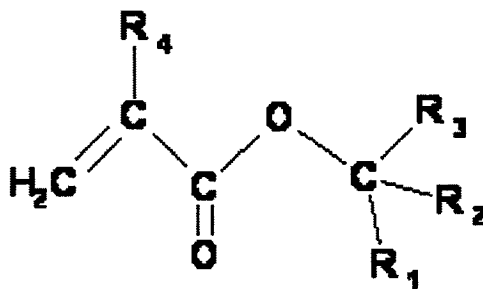
2. 如权利要求 1 所述的共聚物,其中,所述共聚物的数均分子量为 5,000 ~ 400,000, 以及重均分子量为 10,000 ~ 800,000。

3. 如权利要求 1 所述的共聚物,其中,所述共聚物减少了 50%初始重量的温度 (Td₅₀) 为 300 ~ 550°C。

4. 如权利要求 1 所述的共聚物,其中,所述链烯烃单体包括选自 1- 链烯烃、2- 链烯烃和 3- 链烯烃中的至少一种。

5. 如权利要求 1 所述的共聚物,其中,所述丙烯酸酯单体包括由下面通式 1 所示的化合物:

[通式 1]

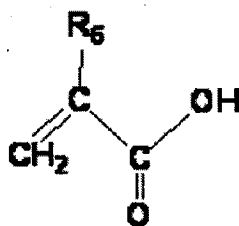


其中, R₁、R₂ 和 R₃ 彼此相同或不同,并且各自独立为氢原子或者包含杂原子且具有 1 ~ 30 个碳原子的单价烃基, R₁、R₂ 和 R₃ 中的至少一个为环氧基,并且 R₄ 为氢原子或者具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。

6. 如权利要求 1 所述的共聚物,其中,所述羧酸单体为单价羧酸或者多价羧酸。

7. 如权利要求 6 所述的共聚物,其中,所述羧酸单体包括由下面通式 2 所示的化合物:

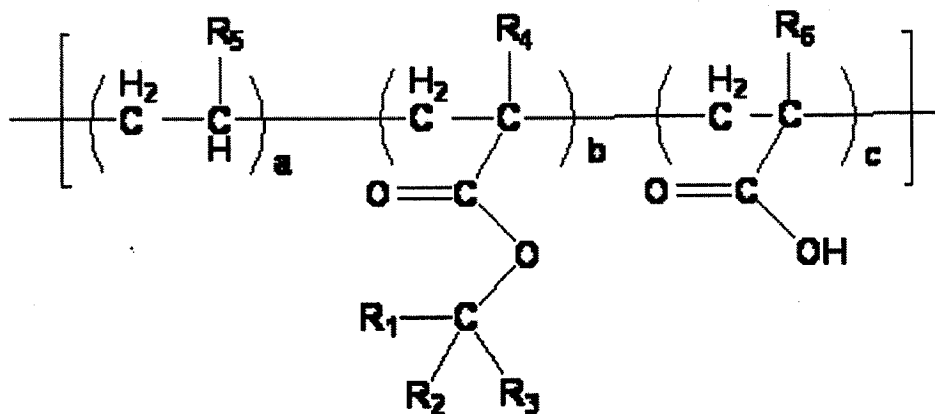
[通式 2]



其中 R₆ 为氢原子或者具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。

8. 如权利要求 1 所述的共聚物,其包含由下面通式 3 表示的重复单元:

[通式 3]



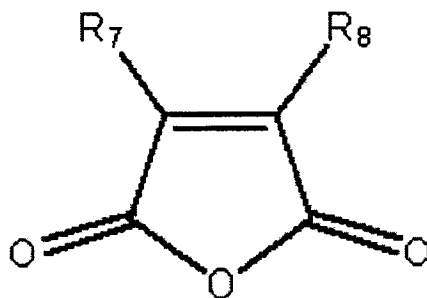
其中, a、b 和 c 为摩尔比, a、b 和 c 都不为零,

R₁ ~ R₄ 和 R₆ 与上面的那些相同, 且 R₅ 为氢原子或者具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。

9. 如权利要求 1 所述的共聚物, 其进一步包含: 选自不饱和酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丁二烯和苯乙烯中的一种或多种共聚单体。

10. 如权利要求 9 所述的共聚物, 其中, 所述不饱和酸酐由下面通式 4 表示:

[通式 4]



其中 R₇ 和 R₈ 各自独立为氢原子或者具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。

11. 一种制备共聚物的方法, 该方法包括: 在选自氧化铝、氧化锆和氧化钛中的金属氧化物的存在下采用自由基聚合引发剂聚合 0.1 ~ 30 摩尔%的至少一种链烯烃单体、40 ~ 99 摩尔%的至少一种丙烯酸酯单体和 0.1 ~ 30 摩尔%的至少一种具有一个或多个双键的羧酸单体, 从而制得玻璃化转变温度 (T_g) 为 103 ~ 181℃的共聚物。

12. 如权利要求 11 所述的制备共聚物的方法, 其中, 基于所述丙烯酸酯单体, 所述金属氧化物的用量为 0.01 ~ 200 摩尔%。

13. 如权利要求 11 所述的制备共聚物的方法, 其中, 基于所述丙烯酸酯单体, 所述自由基聚合引发剂的用量为 0.01 ~ 1 摩尔%。

14. 如权利要求 11 所述的制备共聚物的方法, 其中, 所述聚合反应是在 150℃以下的温度下在 200atm 以下的压力下进行的。

包含链烯烃、丙烯酸酯和饱和有机酸的共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型共聚物及其制备方法。更具体而言,本发明涉及一种具有优异的透明度、粘接性能和耐热性并且可被用于多种类型的光学材料的新型共聚物及其制备方法。本申请要求于 2007 年 3 月 30 日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第 10-2007-0031572 号的优先权,其公开内容以引用的方式整体并入本文。

背景技术

[0002] 在使 1- 链烯烃,具体而言乙烯,与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体进行共聚合的时候,可以形成一种与常规聚乙烯的物理性质不同的聚合物。例如,粘接性能、例如低温韧度等的性能会随着共聚单体含量的增加而得到显著提高。因此,已经大规模开发了包含彼此混合的 1- 链烯烃和其它共聚单体的共聚物。

[0003] 在相关领域中,采用高温高压反应制备乙烯和丙烯酸烷基酯或乙烯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚物。因此,公开了采用管式反应器或者高压釜反应器在 1000atm 以上和 100°C 以上的苛刻条件下同时加入乙烯和丙烯酸类单体的反应。在此条件下得到的聚合物为这样一种共聚物,其是通过使用基于乙烯用量为 3 ~ 35% 的且为极性单体的丙烯酸类单体聚合的共聚物。

[0004] 但是,为了确保高温和高压条件,需要例如初级压缩机、次级压缩机和特殊的反应器的额外装置以确保操作者的安全。另外,由于苛刻的工艺条件,当根据需要改变共聚物的组成时,存在许多限制条件。

[0005] 另外,通过使用已知方法制备的乙烯共聚物包含很少极性基团。也就是说,因为极性单体的含量不高,所以在共聚物中保持了聚乙烯的结晶性。因此,在将共聚物用作例如透明膜的光学材料方面存在局限。因此,对于按照已知的高温高压法采用管式反应器或高压釜制备的聚合物,已经主要开发了不影响透明度的产品。

[0006] 因此,需要开发在不需要高温高压的苛刻聚合条件的情况下制备由于含有高含量的极性共聚单体而没有结晶性的极性共聚物的新型方法。

[0007] 同时,通过使用金属配合物复合催化剂在烯烃中共聚合乙烯基单体的方法是公知的。但是,由于金属对于氧的高亲合性,基于前周期过渡金属和镧系金属的金属配合物复合催化剂的缺陷在于,该催化剂容易被极性乙烯基单体中的官能团(C=O)污染。对于基于后周期过渡金属的金属配合物复合催化剂体系,据报道共聚合丙烯酸烷基酯和烯烃的可能性较高,但是烯烃的含量仍然非常高。

[0008] 为了克服其中由于在极性基团中存在氧导致金属配合物复合催化剂被污染,由此降低了活性并形成具有低含量极性基团的聚合物的金属配合物复合催化剂聚合方法的缺陷,已经提出了可控自由基聚合反应。与金属配合物复合催化剂聚合反应不同,当通过使用 ATRP(原子转移自由基聚合)(其为可控自由基聚合反应的代表性方法)共聚合烯烃和极性乙烯基单体时,极性乙烯基单体的含量比烯烃的含量高。也就是说,可以合成一种其中根

据聚合条件适当控制烯烃含量的无规共聚物。但是,当使用 ATRP 时,需要长时间反应以得到高分子量,并且在将烯烃含量保持在低水平方面存在局限。因为 1-链烯烃-丙烯酸酯共聚物具有高透明性,所以这种共聚物可以用作光学材料。但是,为了将该共聚物用于上述目的,必须确保优异的耐热性以防止由于在制造过程中和光学器械的操作过程中所产生的热而导致的变形。因此,需要开发新型共聚物以提高例如耐热性等的物理性质。

[0009] 日本未审查的专利申请公开第 3-203949 号(公开日:1991 年 9 月 5 日)披露了一种包含乙烯丙烯酸弹性体和导电填充剂的导电树脂组合物。对于这一点,用作粘合剂的乙烯丙烯酸弹性体的具体实例可以包括由乙烯重复单元、丙烯酸重复单元和烯属有机酸重复单元组成的共聚物。在该专利中披露,因为所述共聚物可以以 Sohwa Industry DuPont 有限公司制造的商标名为 Bemack 的产品购得,所以该共聚物的购买容易,但是并非具有特定含量比的单体的共聚物都容易购买。

[0010] 日本未审查的专利申请公开第 2-308803 号(公开日:1990 年 12 月 21 日)披露了一种制备乙烯-不饱和羧酸共聚物的方法,其中在路易斯酸的存在下使用包括镉化合物和有机金属化合物作为主要成分的催化剂共聚合乙烯和不饱和羧酸酯,得到一种乙烯-不饱和羧酸酯共聚物,并对该共聚物在 80 ~ 150℃ 的温度下进行热处理。对于这一点,用于制备所述乙烯-不饱和羧酸酯共聚物的不饱和羧酸酯的量为 0.001 ~ 45 摩尔%。所述不饱和羧酸酯重复单元通过使用热处理可以完全或部分地转变成不饱和羧酸重复单元。因此,这个专利披露了可以制备乙烯-不饱和羧酸酯-不饱和羧酸三元共聚物。对于这一点,该专利披露,所述不饱和羧酸和不饱和羧酸酯重复单元的含量为 0.001 ~ 45 摩尔%,并且基于所述不饱和羧酸和不饱和羧酸酯重复单元的总含量,该不饱和羧酸重复单元的含量比为 0.31 ~ 1,优选为 0.4 ~ 1。

发明内容

技术问题

[0011] 本发明的一个目的是提供一种共聚物,该共聚物具有由于高含量的极性单体导致的无定形性、优异的透明度、粘接性能和耐热性以及相对于例如金属的材料的高粘接性能。本发明的另一个目的是提供一种制备共聚物的方法,其中,在温和反应条件下采用适当量的用于确保所需物理性质的共聚单体进行聚合反应,可以回收并重复使用催化剂以确保经济效益,并且使聚合物中的杂质减至最少。

技术方案

[0012] 为了实现上述目的,本发明提供了一种共聚物,该共聚物包含 0.1 ~ 30 摩尔%的至少一种链烯烃单体、30 ~ 99 摩尔%的至少一种丙烯酸酯单体和 0.1 ~ 50 摩尔%的至少一种具有一个或多个双键的不饱和有机酸单体。

[0013] 另外,本发明提供了一种制备共聚物的方法,该方法包括:在路易斯酸或者金属氧化物的存在下通过使用自由基聚合引发剂聚合 0.1 ~ 30 摩尔%的至少一种链烯烃单体、30 ~ 99 摩尔%的至少一种丙烯酸酯单体和 0.1 ~ 50 摩尔%的至少一种具有一个或多个双键的不饱和有机酸单体。

有益效果

[0014] 根据本发明的共聚物为一种具有高含量极性基团且具有优异透明度的无定形聚合物。因为该共聚物包含例如丙烯酸的不饱和有机酸,所以提高了粘接性能和耐热性,并且该共聚物可以用作多种类型的光学材料。另外,在制备根据本发明的共聚物的方法中,因为使用了路易斯酸或金属氧化物,所以可以在温和反应条件下采用适当量的用于确保所需物理性质的链烯烃单体进行聚合,当使用金属氧化物时,可以回收并重复使用该金属氧化物以确保经济效益,并且可以解决与聚合物中的杂质相关的问题。因此,可以制备高纯度的聚合物。

附图说明

[0015] 图 1 图示了在比较实施例 1 中获得的乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的氢核磁共振光谱 ($^1\text{H-NMR}$ 光谱);

[0016] 图 2 图示了在实施例 2 中获得的乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸三元共聚物的 IR 图;

[0017] 图 3 图示了在实施例 3 中获得的乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸三元共聚物的 TGA 结果;

[0018] 图 4 图示了在实施例 4 中获得的乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸三元共聚物的差示扫描量热法 (DSC) 图;

[0019] 图 5 图示了在实施例 4 中获得的乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸三元共聚物的凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析结果;

[0020] 图 6 图示了在比较实施例 1 中获得的乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的 IR 图。

具体实施方式

[0021] 以下,将更详细地描述本发明。

[0022] 根据本发明的共聚物包含链烯烃单体、丙烯酸酯单体和具有一个或多个双键的不饱和有机酸单体。在本发明中,优选所述链烯烃、丙烯酸酯单体和具有一个或多个双键的不饱和有机酸单体的含量分别为 0.1 ~ 30 摩尔%、30 ~ 99 摩尔%和 0.1 ~ 50 摩尔%。

[0023] 在本说明书中,在根据本发明的共聚物中包含的链烯烃单体、丙烯酸酯单体和具有一个或多个双键的不饱和有机酸单体指的是根据本发明的共聚物是通过聚合这些单体形成的。为了便于理解,使用所述单体的术语来表达其结构。本领域中的技术人员将容易地理解,所述单体中的双键在根据本发明的共聚物的主链中不存在。

[0024] 根据本发明的共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 80 ~ 220 $^{\circ}\text{C}$, 优选为 100 ~ 220 $^{\circ}\text{C}$ 。为了有效地将该共聚物用作光学材料,优选所述玻璃化转变温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上。另外,优选根据本发明的共聚物具有 5,000 ~ 400,000 的数均分子量和 10,000 ~ 800,000 的重均分子量。另外,优选根据本发明的共聚物的初始重量减少一半时的温度 ($T_{d_{50}}$) 在 300 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0025] 在本发明中,所述链烯烃单体的实例包括,但并不限于,链烯烃,例如在其碳链的末端具有一个双键的 1-链烯烃、在其碳链的中间部分具有一个双键的 2-链烯烃和 3-链烯

烃等。

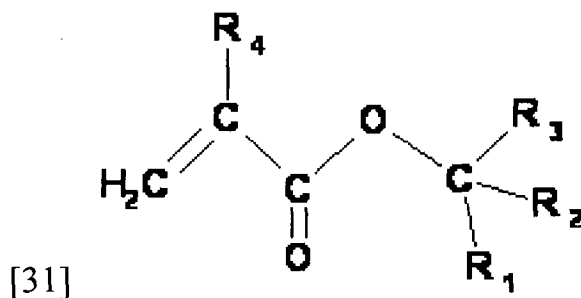
[0026] 1-链烯烃的实例可以包括：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。在其碳链的中间部分具有一个双键的链烯烃的实例可以包括：2-丁烯、2-戊烯、2-己烯、3-己烯、2-庚烯、2-辛烯、2-壬烯等。

[0027] 在所述共聚物中，所述链烯烃单体的含量为 0.1 ~ 30 摩尔%，且优选为 10 ~ 30 摩尔%。当所述聚合物只包含具有极性基团的单体而不包含链烯烃单体时，存在的问题是，所形成的膜容易破碎。特别是，如果共聚物中链烯烃单体的含量为 10 摩尔%以上时，当将该聚合物用于光学材料的层合膜时，该聚合物不容易破碎。但是，对于不需要不破碎性质的产品，所述链烯烃单体的含量可以小于 10 摩尔%。

[0028] 在本发明中，所述丙烯酸酯单体可以为具有在共轭碳之间的双键和酯基的羰基的化合物，并且对其取代基没有限制。在本说明书中，应当理解，术语“丙烯酸酯单体”指的是丙烯酸酯和丙烯酸酯衍生物，并且包括丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丁基丙烯酸烷基酯等。

[0029] 具体而言，所述丙烯酸酯单体的实例包括由下面通式 1 表示的化合物。

[0030] [通式 1]



[0031] 在通式 1 中，

[0032] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此相同或不同，并且各自独立为氢原子或者可以包含杂原子且具有 1 ~ 30 个碳原子的单价烃基， R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个可以为环氧基，并且 R_4 为氢原子或者具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。

[0033] 在通式 1 中，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个为环氧基的丙烯酸酯单体的实例包括甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯。另外，所述丙烯酸酯单体的实例包括：含有具有 1 ~ 12 个碳原子的直链或支链烷基的丙烯酸烷基酯、含有具有 1 ~ 12 个碳原子的直链或支链烷基的甲基丙烯酸烷基酯或者含有具有 1 ~ 12 个碳原子的直链或支链烷基的丁基丙烯酸烷基酯。

[0034] 优选的是，所述丙烯酸酯单体在共聚物中的含量为 30 ~ 99 摩尔%，优选为 35 ~ 99 摩尔%或 40 ~ 99 摩尔%，更优选为 50 ~ 99 摩尔%或 50 ~ 95 摩尔%，最优选为 50 ~ 90 摩尔%。

[0035] 当增加为极性单体的丙烯酸酯单体的含量时，可以防止为链烯烃，特别是例如乙烯的 1-链烯烃的本征物理特性的结晶性。因此，可以生产无定形共聚物。通过使用已知技术难以制备无定形 1-链烯烃 - 丙烯酸酯共聚物。因为所述无定形共聚物具有高透明性和优异的粘接性能，所以可以将该无定形共聚物用作光学材料。特别是，因为所述无定形共聚物具有许多极性官能团，所以该共聚物对金属等具有优异的粘接强度。因此，该共聚物可用于电子器件中。

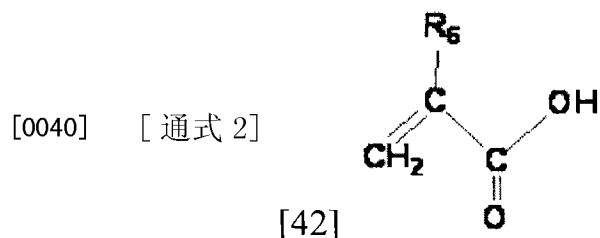
[0036] 在上述反应中，当基于单体的总量，丙烯酸酯共聚单体的含量小于 30 摩尔%时，

粘接性能和透明性较差。当丙烯酸酯共聚单体的含量大于 99 摩尔%时,存在的问题是,聚合物容易破碎。另外,为了将所述共聚物用在用于光学材料的层合膜中,所述丙烯酸酯单体的含量优选为 95 摩尔%以下,且更优选为 90 摩尔%以下,以减少在成膜过程中的脆性。

[0037] 在本发明中,所述不饱和有机酸单体具有一个或多个双键,并且可以用于采用双键进行的自由基聚合反应中。特别是,应当理解,即使在本说明书中没有提及所述不饱和有机酸单体具有一个或多个双键,除非另有说明,所述不饱和有机酸单体也都具有一个或多个双键。

[0038] 优选所述不饱和有机酸单体具有一个或多个羧基。更优选所述不饱和有机酸单体为在共轭碳之间具有双键和羧基的不饱和羧酸化合物。对其取代基没有限制。所述不饱和有机酸单体的具体实例包括,但并不限于,单或多价羧酸,例如,例如丙烯酸的单价羧酸,例如马来酸的二价羧酸等。

[0039] 当所述不饱和有机酸单体为丙烯酸时,该丙烯酸优选为由下面通式 2 表示的丙烯酸化合物。但是,也可以使用例如烷基甲基丙烯酸的其它丙烯酸衍生物。



[0041] 在通式 2 中,

[0042] R_6 为氢原子或者具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。

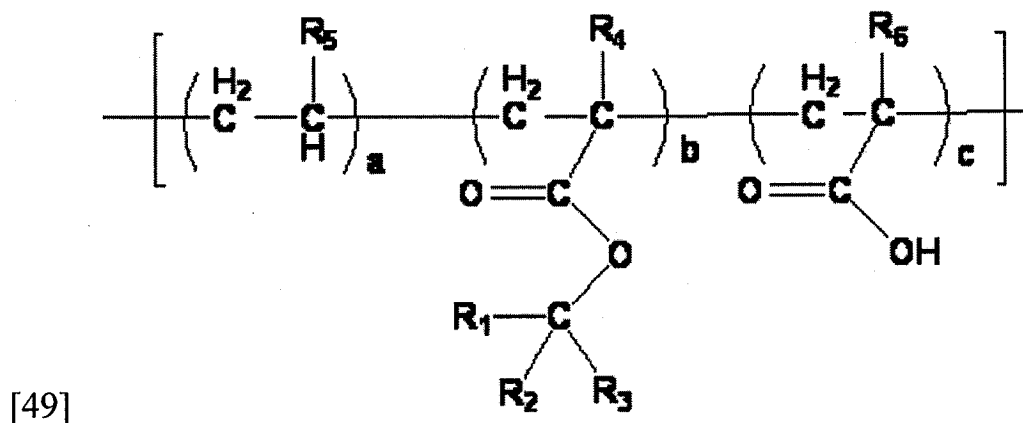
[0043] 所述二价羧酸的实例可以包括,马来酸、用至少一种烷基取代的马来酸衍生物。

[0044] 在根据本发明的共聚物中,所述不饱和有机酸单体的含量为 0.1 ~ 50 摩尔%,优选为 0.1 ~ 30 摩尔%。如果将所述不饱和有机酸单体作为共聚物的组分引入,则该共聚物就由于亲水性官能团的存在而具有高玻璃化转变温度和优异的粘接强度。因此,共聚物可以用作光学材料。特别是,因为所述共聚物具有许多极性官能团,所以该共聚物对金属等具有优异的粘接强度。因此,该共聚物可用于电子器件中。

[0045] 由上述单体的重复单元组成的共聚物可以包含由下面通式 3 表示的重复单元。

[0046] [通式 3]

[0047]



[0048] 在通式 3 中，

[0049] a、b 和 c 为摩尔比，a、b 和 c 都不为零，

[0050] $R_1 \sim R_4$ 和 R_6 与上面的那些相同，且 R_5 为氢原子或者具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。

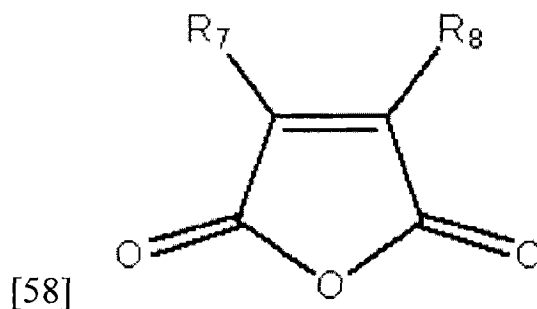
[0051] 根据本发明的共聚物可以为无规共聚物。在这种情况下，根据本发明的共聚物可以包括由通式 3 表示的多种重复单元。另外，只要可以保持透明性，该共聚物就可以包括一个嵌段或多个嵌段。优选根据本发明的共聚物在成膜过程中具有 80% 以上的透明度。

[0052] 因为根据本发明的共聚物具有高含量的极性基团，所以不存在例如乙烯的链烯烃中的结晶性。因此，在通过使用根据本发明的共聚物形成聚合物膜以后，该共聚物是透明的。另外，因为该共聚物包含例如丙烯酸的不饱和有机酸，所以该共聚物具有高玻璃化转变温度和改进的粘接性能，并且优选用于具有多层结构的偏光片和光学膜。

[0053] 另外，根据本发明的链烯烃 - 丙烯酸酯 - 不饱和有机酸共聚物可以含有一种链烯烃、一种丙烯酸酯和一种不饱和有机酸作为单体组分，和两种以上的链烯烃、丙烯酸酯和不饱和有机酸。另外，在聚合物的物理性质和本发明的目的范围内，所述共聚物可以进一步包含共聚单体。所述共聚单体的实例可以包括：不饱和酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丁二烯、苯乙烯等。

[0054] 所述不饱和酸酐具有一个或多个双键，并且可以用于通过使用双键进行的自由基聚合反应中。特别是，应当理解，即使在本说明书中没有提及所述不饱和酸酐具有一个或多个双键，除非另有说明，所述不饱和酸酐也具有一个或多个双键。在本发明中，可以使用羧酸酐作为不饱和酸酐，并且可以使用单价或多价羧酸酐。优选的是，可以使用马来酸酐或其衍生物，例如，可以使用由下面通式 4 表示的化合物。

[0055] [通式 4]



[0056] 在上面的通式中， R_7 和 R_8 各自独立为氢原子或者具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。但是，本发明的范围并不限于上述实例，可以使用具有不同取代基的马来酸酐或其它类型的不饱和酸酐。

[0057] 在所述共聚物中，所述不饱和酸酐单体的含量为 0.1 ~ 40 摩尔%，且优选为 10 ~ 30 摩尔%。当将不饱和酸酐单体作为共聚物的组分引入时，该共聚物具有高玻璃化转变温度。因此，共聚物可以用作光学材料。特别是，因为所述共聚物具有许多极性官能团，所以该共聚物对金属等具有优异的粘接强度。因此，该共聚物可用于电子器件中。

[0058] 在路易斯酸或金属氧化物的存在下，使用自由基聚合引发剂通过聚合所述链烯烃单体、丙烯酸酯单体和具有一个或多个双键的不饱和有机酸单体，可以制备所述共聚物。在根据本发明的制备所述共聚物的方法中，使用路易斯酸或金属氧化物以避免已知技术中所使用的高温高压的苛刻条件。因此，该方法在制备方法中是简单的。另外，因为在聚合后仅仅通过使用过滤装置就可以容易地回收所有的使用过的金属氧化物并重复使用，所以可以显著降低制备成本，可以容易地进行纯化，并且可以提供高纯度的共聚物。另外，因为对水

和空气的稳定性优异,所以效率高。因为可以简化聚合工艺,所以确保了理想的工业实用性。

[0059] 所述金属氧化物起到提供酸中心的路易斯酸的作用,并且包括在聚合反应中的路易斯酸中。但是,与其它常规路易斯酸相比,因为即使在聚合反应后在其结构和组成上也没有变化,所以额外的优点在于可以容易地进行分离并且可以重复使用。因此,在本说明书中,为了便于理解,金属氧化物被称为金属氧化物或者复合金属氧化物,以便于与其它常规路易斯酸区分开。

[0060] 优选所述金属氧化物为由下面通式 5 表示的化合物。

[0061] [通式 5]

[0062] $M_xN_yO_z$

[0063] 在通式 5 中,

[0064] M 为选自碱土金属、过渡金属、第 13 族金属和第 14 族金属中的一种或多种金属;

[0065] N 为第 5 族或第 6 族原子;

[0066] O 为氧原子;以及

[0067] x、y 和 z 为由 M 和 N 的氧化态决定的值,且 $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 和 $z > 0$ 。

[0068] 更具体而言,所述金属氧化物的优选实例包括选自下列化合物中的一种或多种:金属氧化物,例如氧化铝 (Al_2O_3)、氧化钇 (Y_2O_3)、氧化铪 (ZrO_2)、二氧化铪 (HfO_2)、二氧化硅 (SiO_2)、氧化硼 (B_2O_3)、氧化铯 (CeO_2)、氧化镝 (Dy_2O_3)、氧化铥 (Er_2O_3)、氧化镱 (Eu_2O_3)、氧化钆 (Gd_2O_3)、氧化钪 (Ho_2O_3)、氧化镧 (La_2O_3)、氧化镱 (Lu_2O_3)、氧化钕 (Nd_2O_3)、氧化镨 (Pr_6O_{11})、氧化钐 (Sm_2O_3)、氧化铽 (Tb_2O_3)、氧化钍 (Th_4O_7)、氧化铪 (Tm_2O_3)、氧化镱 (Yb_2O_3)、氧化锡 (SnO_2) 和二氧化钛 (TiO_2);和复合金属氧化物,例如铝酸镱 ($Dy_3Al_5O_{12}$)、铝酸钇 ($Y_3Al_5O_{12}$)、钛酸铝 ($Al_2O_3 \cdot TiO_2$)、硅酸铝 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、钛酸钙 ($CaTiO_3$)、锆酸钙 ($CaZrO_3$)、钛酸铁 ($FeTiO_3$)、铝酸镁 ($MgO \cdot Al_2O_3$)、铝酸铯 ($CeAl_{11}O_{18}$)、 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $AlPO_4$ 。

[0069] 因为所述金属氧化物为固态,采用仅仅使用过滤装置的物理方法就可以完全回收该金属氧化物,并且所回收的金属氧化物可以用于进行聚合反应。所回收的金属氧化物可以重复使用 20 次。

[0070] 所述路易斯酸的优选实例包括如下的路易斯酸,该路易斯酸包括选自钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、铜、锌、硼、铝、钇、锆、铌、钼、镉、铟 和锡中的一种或多种金属阳离子,和选自卤素、三氟甲基磺酸根、 HPO_3^{2-} 、 $H_3PO_3^{2-}$ 、 CF_3COO^- 、 $C_7H_5OSO_2^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 中的一种或多种阴离子。更具体而言,所述路易斯酸的优选实例包括三氯化铝、三氟甲基磺酸钪、三氟甲基磺酸铈、三氟甲基磺酸铜、三氟化硼及其混合物。

[0071] 在制备所述共聚物的方法中,基于丙烯酸酯共聚单体,优选所述金属氧化物或路易斯酸的用量为 0.01 ~ 200 摩尔%。

[0072] 因为使用了金属氧化物或路易斯酸,所以包含在所制备的共聚物中作为重复单元的单体的含量可以根据所需要的物理性质进行适当的控制和调整。具体而言,当在反应条件下存在于气相中的链烯烃单体(例如乙烯或丙烯)部分溶解在溶剂中进行聚合反应时,与已知技术相比,所述金属氧化物或者路易斯酸可以控制所需的链烯烃单体的量以确保要制备的共聚物具有理想的物理性质,并使得聚合反应可以在低温低压下进行。

[0073] 自由基聚合引发剂的优选实例包括过氧化物、偶氮化合物等。更具体而言,所述过

氧化物化合物的实例可以包括过氧化氢、过氧化二癸酰、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新戊酸叔丁酯、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、过氧化二乙基、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、过氧化苯甲酰、过乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化二叔丁基、叔戊基过氧化新癸酸酯、叔戊基过氧化新戊酸酯、叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、碱金属过硫酸盐、过硼酸盐和过碳酸盐,而所述偶氮化合物的实例可以包括偶氮二异丁腈(AIBN)。优选的引发剂为偶氮化合物。可以使用所述引发剂的混合物。

[0074] 可以以适当的形式,例如,以纯化合物形式,以将引发剂溶解在适当溶剂中的形式,和/或以单体或共聚单体原料流和引发剂的混合物的形式,将自由基聚合引发剂加入到反应流中。基于丙烯酸酯单体,优选用于制备共聚物的自由基聚合引发剂的加入量为0.01~10摩尔%。但是,所述自由基聚合引发剂的量并不限于此,而是在必要时可以改变。

[0075] 优选所述共聚物的聚合反应在溶剂(特别是,有机溶剂)的存在下进行。所述溶剂的优选实例包括选自甲苯、氯苯、正己烷、庚烷、四氢呋喃、醚、甲醇、乙醇、氯仿和二氯甲烷中的一种或多种溶剂,但并不限于这些。也就是说,只要所述溶剂能够用在本发明所属的领域中,则对该溶剂的类型就没有限制。

[0076] 在聚合反应中,因为所述丙烯酸酯单体和不饱和有机酸单体在反应条件下通常以液相存在,所以将该丙烯酸酯单体和不饱和有机酸单体溶解在将用在聚合反应中的溶剂中。因此,只要包含在上述共聚物中的单体在所述反应条件下以液相存在,对反应压力就没有限制。

[0077] 同时,当所述链烯烃单体特别是乙烯和丙烯时,因为该链烯烃单体在所述反应条件下通常以气相存在,所以为了以预定量将该链烯烃单体包含在根据本发明的共聚物的重复单元中,需要高压反应条件。但是,当所述链烯烃单体在反应条件下以液相存在时,对反应压力就没有限制。

[0078] 与要求100°C以上高温和1000atm高压的苛刻反应条件的已知技术不同,所述聚合反应可以在200atm以下和150°C以下,优选在50atm以下和100°C以下的温和条件下进行。因此,该聚合反应是一种简单方法,并且容易控制所制备的共聚物的物理性质。另外,因为金属氧化物对湿气具有优异的稳定性,所述该金属氧化物有效并且可以重复使用。

[0079] 具体而言,对于所述共聚物聚合的反应条件,当链烯烃单体在反应条件下以气相存在时,优选在5~200atm的压力和30~150°C的温度条件下进行聚合反应。特别是,在20~50atm的压力和50~80°C的温度条件下进行反应。

[0080] 根据本发明的一个实施方式,使用乙烯或丙烯作为链烯烃单体,使用甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯作为丙烯酸酯单体,使用甲基丙烯酸或丙烯酸作为不饱和有机酸单体,使用氧化铝作为金属氧化物,并采用AIBN作为聚合引发剂在5~50atm的压力和50~80°C的温度下进行聚合反应。

[0081] 在根据本发明的共聚物中,通过部分水解链烯烃-丙烯酸酯二元共聚物可以制备链烯烃-丙烯酸酯-丙烯酸三元共聚物。所述部分水解可以通过适当选择酸或碱催化剂的类型和水解反应介质的类型在常规水解反应条件下进行。在这种情况下,在用作原材料的链烯烃-丙烯酸酯二元共聚物中,丙烯酸酯的含量必定是所制备的三元共聚物中丙烯酸酯和丙烯酸的总含量,并且必须控制水解条件以便在最终的三元共聚物中得到所需的单体含量比。

[0082] 另外,在制备了根据本发明的链烯烃-丙烯酸酯-不饱和酸酐聚合物后,可以通过在酸存在下的水解反应使所述酸酐转化为有机酸来制备所述聚合物。可以控制水解反应的程度来制备链烯烃单体-丙烯酸酯单体-有机酸单体-酸酐 4 元无规共聚物。所述链烯烃-丙烯酸酯-不饱和酸酐聚合物可以采用制备链烯烃-丙烯酸酯-不饱和和有机酸共聚物的方法来制备。

[0083] 所述水解条件可以包括用于水解的酸或碱催化剂的类型、反应介质类型、反应温度、反应压力、反应时间等,并且可以由本领域技术人员根据所需的水解程度通过实验方法进行适当选择。

[0084] 特别地,根据本发明的共聚物可以用于制备光学膜。因为包含根据本发明的共聚物的光学膜是采用具有高透光率、玻璃化转变温度和韧性的共聚物树脂制备的,所以该光学膜具有高透光率和由于高含量的具有极性官能团的单体所导致的优异粘接性能。因此,该共聚物适合用于例如偏光片的层合膜。由此,所述共聚物可以用于采用拉伸法制备具有双折射的延迟补偿膜、通过使用碘溶液的后处理制备偏光膜和多种类型的光学膜。

实施例

[0085] 从下面的实施例中可以更好地理解本发明,这些实施例用于解释说明本发明,而不应解释为限制本发明。

[0086] 聚合反应所需的有机试剂和溶剂采用奥德里奇有限公司 (Aldrich, Co., Ltd.) 的产品使用标准方法进行纯化。在将由应用气体技术有限公司 (Applied Gas Technology, Co., Ltd.) 制造的高纯乙烯通过水和氧气过滤装置后,进行聚合反应。

[0087] 为了得到共聚物中的单体含量,使用由瓦里安有限公司 (Varian, Co., Ltd.) 制造的 500MHz NMR 测量光谱。使用由 TA 仪器公司制造的 DSC Q100 测量玻璃化转变温度 (T_g) (其为所制备聚合物的热性能),并使用由 TA 仪器公司制造的 TGA 测量 T_{d 50} (50%热分解温度)。

[0088] 采用由沃特世有限公司 (Waters, Co., Ltd.) 制造的 GPC (凝胶渗透色谱) 进行分析得到分子量和分子量分布。分析温度为 25°C,使用四氢呋喃 (THF) 作为溶剂,并使用聚苯乙烯进行标准化来得到数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w)。

[0089] 乙烯-丙烯酸酯共聚物

[0090] 比较实施例 1

[0091] 在将容积为 125mL 的高压反应器抽真空后,向其中充入氩气。在氩气气氛下,将 28mmol 的甲基丙烯酸甲酯和 28mmol 的氧化铝加入到反应器中。另外,向其中加入 0.084mmol 的 AIBN (其为溶解在甲苯中的引发剂)。随后,在 35 巴的压力下充入乙烯,将反应器的温度升至 75°C,并进行聚合 18 小时。

[0092] 比较实施例 2

[0093] 除了没有加入氧化铝以外,采用与比较实施例 1 相同的方法进行聚合。

[0094] 比较实施例 1 和比较实施例 2 的聚合条件和结果列在表 1 和表 2 中。为比较实施例 1 的聚合分析结果的 NMR 光谱 (¹H-NMR 光谱) 显示在图 1 中,而为比较实施例 1 的聚合分析结果的 IR 光谱显示在图 6 中。

[0095] [表 1]

	反应加入量				聚合条件	
	[溶剂]/[单体] (体积比)	[路易斯酸]/[MMA] (摩尔比)	[引发剂]/[单体] (摩尔比)	乙烯压 力(巴)	温度 (°C)	时间 (h)
比较实施例 1	9	1	0.003	35	75	18
比较实施例 2	9	0	0.003	35	75	18

[0096] 在表 1 中, [单体] 指的是 MMA 的体积或摩尔数。

[0097] [表 2]

	Tg(°C)	Mn	Mw	PDI	Td ₅₀ (°C)	乙烯含量(摩尔%)
比较实施例 1	92	29900	49000	1.64	433	14
比较实施例 2	99	50500	71700	1.42	427	9.7

[0098] 在比较实施例 1 的实验中, 制备了乙烯含量为 14 摩尔%的乙烯-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物。在比较实施例 2 中, 与比较实施例 1 的聚合条件相比, 自由基聚合反应是在没有使用氧化铝的状态下进行的, 并制备了乙烯含量为 9.7 摩尔%的无规共聚物, 该含量低于比较实施例 1 中的乙烯含量。因为乙烯含量减少, 所以与比较实施例 1 相比, 玻璃化转变温度增加了。

[0099] 从这些结果可以看出, 氧化铝的加入增加了共聚物中的乙烯含量, 并且如果增加了乙烯含量, 则玻璃化转变温度会降低。在这两种聚合物中, 因为乙烯含量为 10 摩尔%以上, 所以可以制备具有高透明度和优异成形性的光学膜。但是, 因为玻璃化转变温度为 100°C 以下, 所以存在的缺陷在于, 将该聚合物用于光学膜时耐热性不理想。也就是说, 当增加乙烯含量时, 可以补偿丙烯酸酯容易破碎的性质从而有助于成膜, 但是由于低玻璃化转变温度导致其可应用性受到限制。

[0100] 1-链烯烃-丙烯酸酯-丙烯酸共聚物

[0101] 实施例 1

[0102] 在将容积为 125mL 的高压反应器抽真空后, 向其中充入氩气。在氩气气氛下, 将 28mmol 的甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、5.6mmol 的甲基丙烯酸 (MAA) 和 28mmol 作为路易斯酸的氧化铝加入到反应器中。另外, 向其中加入 0.056mmol 的 AIBN(其为溶解在甲苯中的引发剂)。随后, 在 35 巴的压力下, 充入乙烯, 将反应器的温度升至 65°C 并进行聚合 18 小时。

[0103] 在聚合完成后, 使用过滤器将氧化铝从聚合溶液中去除, 并将聚合溶液沉淀在乙烯或己烷中。在减压条件下在 Tg 以下的温度下, 将所得到的聚合物干燥 24 小时。

[0104] 实施例 2

[0105] 除了控制溶剂的量和 MAA 的加入量以外, 采用与实施例 1 相同的方法进行聚合。所得到的共聚物的 IR 结果显示在图 2 中。

[0106] 实施例 3

[0107] 除了控制 MAA 的加入量以外, 采用与实施例 1 相同的方法进行聚合。所得到的共聚物的 TGA 结果显示在图 3 中。

[0108] 实施例 4

[0109] 除了没有加入氧化铝和控制 MAA 的加入量以外, 采用与实施例 1 相同的方法进行

聚合。所得到的共聚物的差示扫描量热法 (DSC) 图和凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析结果显示在图 4 和 5 中。

[0110] 在实施例 1 ~ 4 中, 合成了玻璃化转变温度为 140°C 以上的乙烯 -MMA-MAA 三元共聚物。由此, 解决了低玻璃化转变温度的问题 (其为比较实施例中所合成的共聚物的缺陷), 并且用 TGA 测量的 50% 热分解温度为 450°C 以上, 这是高的温度。因为玻璃化转变温度随着乙烯含量的增加而降低, 并且玻璃化转变温度随着丙烯酸含量的增加而升高, 所以根据聚合条件的变化可以合成具有理想耐热性和物理性质的聚合物。

[0111] 实施例 5

[0112] 与 MMA 的加入量相比, 将 MAA 的加入量减少至 0.1 摩尔比, 并增加作为反应溶剂的甲苯的量。聚合温度为 70°C, 与单体的浓度相比, 将引发剂的浓度减少至 0.001 摩尔比, 并进行反应 6 小时。使用氧化铝作为路易斯酸。

[0113] 当将实施例 5 和实施例 1 ~ 4 的结果彼此相比较时, 因为乙烯含量高, 所以在制备膜的过程中改进了脆性。因此, 该聚合物更优选作为光学膜。与比较实施例 1 相比, 即使乙烯的含量更高, T_g 也还是高。原因在于使用了包含 MAA 的三元共聚物。因为 T_g 为 121°C, 所以确保了其具有能够用于加工 LCD 膜的耐热性。

[0114] 实施例 6

[0115] 除了使用氧化钛 (Ti₂O₃) 代替氧化铝作为路易斯酸和减少溶剂的加入量以外, 采用与实施例 5 相同的方法进行聚合。

[0116] 其中使用氧化钛 (Ti₂O₃) 的实施例 6 的结果与那些使用氧化铝的情况下的结果相类似, 并且使用多种类型的金属氧化物作为路易斯酸。

[0117] 实施例 7

[0118] 除了使用为二价酸的马来酸代替为单价酸的 MAA 作为丙烯酸并减少溶剂的加入量以外, 采用与实施例 6 相同的方法进行聚合。

[0119] 与实施例 7 的结果相似, 能够使用二价酸, 并且通过控制加入量能够制备具有理想物理性质的所需聚合物。

[0120] 实施例 8

[0121] 除了使用马来酸酐代替马来酸以外, 采用与实施例 7 相同的方法进行聚合。将所得到的乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 马来酸酐三元无规共聚物溶解在四氢呋喃中, 然后加入到盐酸水溶液中, 并在 50°C 下搅拌 24 小时进行反应。

[0122] 在实施例 8 中, 采用 IR 证实, 在酸存在下采用水解反应将马来酸酐转化成了为二价酸的马来酸。在采用马来酸酐进行共聚合后, 证实采用后反应进行了类似于实施例 7 的三元共聚物的聚合。控制水解反应的程度以得到乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 马来酸酐 - 马来酸 4 元无规共聚物。

[0123] 实施例 9

[0124] 对在比较实施例 1 中制备的乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯共聚物进行类似于实施例 8 的水解反应。在酸的存在下采用水解反应将部分甲基丙烯酸甲酯转化成了甲基丙烯酸, 并且采用 IR 证实形成了酸的羟基。

[0125] 作为实施例 9 的结果, 得到了乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸三元共聚物, 同时增加了 T_g 和热分解温度 (T_d), 并且分子量没有变化。如上所述, 采用水解反应可以合成

所述三元共聚物。

[0126] 实施例 1 ~ 9 的聚合条件和结果列在表 3 和 4 中。另外,作为实施例 2 的聚合分析结果的 IR 光谱显示在图 2 中,作为实施例 3 的聚合分析结果的 TGA 图谱显示在图 3 中,作为实施例 4 的聚合分析结果的 DSC 图谱显示在图 4 中,而作为实施例 4 的聚合分析结果的 GPC 图谱显示在图 5 中。

[0127] [表 3]

	反应加入量	路易斯酸		单体加入量				引发剂	聚合条件	
	[溶剂]/[单体] (体积比)	[氧化铝]/[MMA] (摩尔比)	[氧化钛]/[MMA] (摩尔比)	[MAA]/[MMA] (摩尔比)	[马来酸]/[MMA] (摩尔比)	[马来酸酐]/[MMA] (摩尔比)	乙烯压力 (巴)	[AIBN]/[单体] (摩尔比)	温度 (°C)	时间 (h)
实施例 1	9	1	-	0.2	-	-	35	0.002	65	18
实施例 2	6	1	-	0.25	-	-	35	0.002	65	18
实施例 3	9	1	-	1	-	-	35	0.002	65	18
实施例 4	9	-	-	0.25	-	-	35	0.002	65	18
实施例 5	15	1	-	0.1	-	-	35	0.001	70	6
实施例 6	10	-	1	0.1	-	-	35	0.001	70	6
实施例 7	10	1	-	-	0.1	-	35	0.001	75	6
实施例 8	6	1	-	-	-	0.25	35	0.002	65	18
实施例 9	9	1	-	-	-	-	35	0.003	75	18

[0128] 在表 3 中, [单体] 指的是 MMA+MAA 的体积或摩尔数。

[0129] [表 4]

	聚合物组成比(摩尔%)				物理性质					
	MMA	乙烯	MAA	马来酸	Tg(°C)	Mn	Mw	PDI	Td_50(°C)	透明度
实施例 1	63	11	26	-	155	78600	195000	2.48	461	90
实施例 2	55	13	32	-	146	61600	251000	4.08	456.5	90
实施例 3	35	7	58	-	181	88400	192000	2.17	457	89
实施例 4	57	2	35	-	156	59700	123000	2.05	461.9	90
实施例 5	64	23	13	-	121	97000	207000	2.14	451	89
实施例 6	72	17	11	-	128	81200	140000	1.72	442	91
实施例 7	67	15	-	18	118	59100	91500	1.55	448	89
实施例 8	65	8	-	27	123	96500	172000	1.78	400.7	90
实施例 9	65	14	21	-	151	26200	45300	1.73	452	89

[0130] 实施例 10 ~ 13

[0131] 将 28mmol 的甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、5.6mmol 的甲基丙烯酸 (MAA) 和 28mmol 作为路易斯酸的氧化铝加入到反应器中。另外,向其中加入 0.056mmol 的 AIBN(其为溶解在甲苯中的引发剂)。随后,将在下表 5 中列出的 1-链烯烃单体加入到反应器中,将反应器的温度升高至 65°C,并进行聚合 18 小时。

[0132] 在聚合完成后,使用过滤器将氧化铝从聚合溶液中去除,并将聚合溶液沉淀在乙烯或己烷中。在减压条件下在 Tg 以下的温度下,将所得到的聚合物干燥 24 小时。所测量的所制备共聚物的物理性质列在下表 6 中。

[0133] [表 5]

	反应加入量	路易斯酸		单体加入量				引发剂	聚合条件	
	[溶剂] /[单体] (体积比)	[氧化铝] /[MMA] (摩尔比)	[氧化锆] /[MMA] (摩尔比)	[MAA] /[MMA] (摩尔比)	[1-丁烯] /[MMA] (摩尔比)	[1-己烯] /[MMA] (摩尔比)	[1-癸烯] /[MMA] (摩尔比)	[AIBN] /[单体] (摩尔比)	温度 (°C)	时间 (h)
	实施例 10	9	1	-	0.1	5	-	-	0.002	65
实施例 11	6	1	-	0.1	-	3	-	0.002	65	18
实施例 12	9	-	1	0.1	-	3	-	0.002	65	18
实施例 13	9	1	-	0.1	-	-	3	0.002	65	18

[0134] 在表 5 中, [单体] 指的是 MMA+MAA 的体积或摩尔数。

[0135] [表 6]

	聚合物组成比(摩尔%)			物理性质				
	MMA	1-链烯烃	MAA	Tg(°C)	Mn	Mw	PDI	透明度
实施例 10	74	9	17	138	96500	172000	1.78	90
实施例 11	71	17	12	120	56700	84000	1.68	90
实施例 12	74	12	14	131	64500	96600	1.79	89
实施例 13	66	15	19	103	102000	165000	1.61	89

[0136] 在丙烯酸酯乙烯基单体中具有最高玻璃化转变温度的甲基丙烯酸甲酯的情况下,在均聚过程中的玻璃化转变温度通常为 110°C。为了克服在成膜过程中膜破碎的缺陷,将乙烯作为共聚单体加入到丙烯酸酯聚合物中。在此情况下,存在的问题是,降低了耐热性。但是,为了在加工过程中耐热,要求玻璃化转变温度为 100°C 以上。因此,可以通过加入丙烯酸解决这个问题。另外,因为所述丙烯酸包含极性基团羧基,所以当将丙烯酸用于光学膜时,显著提高了粘接性能。

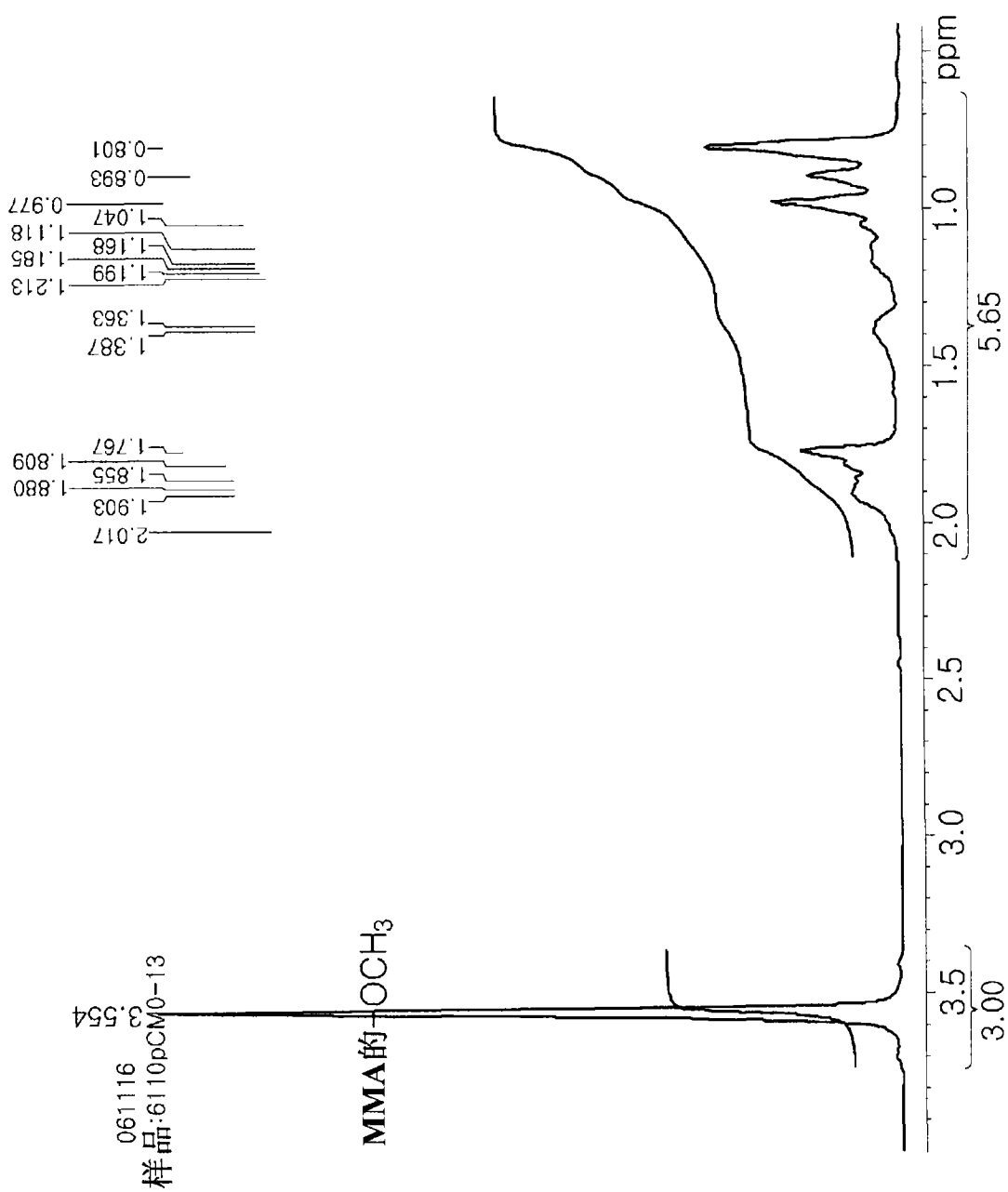


图 1

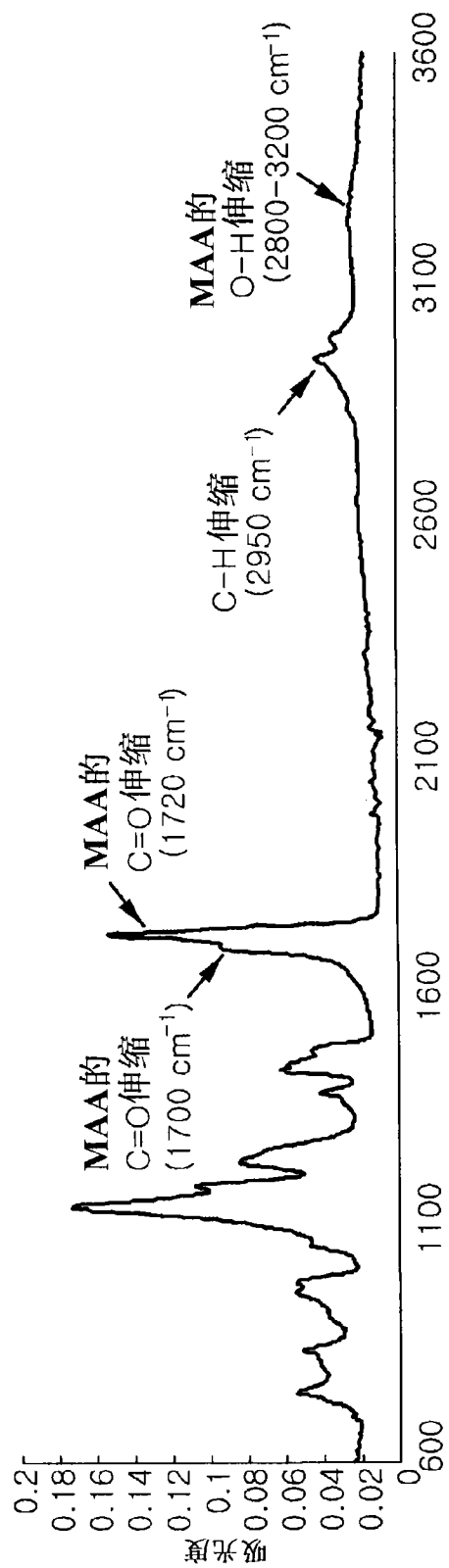


图 2

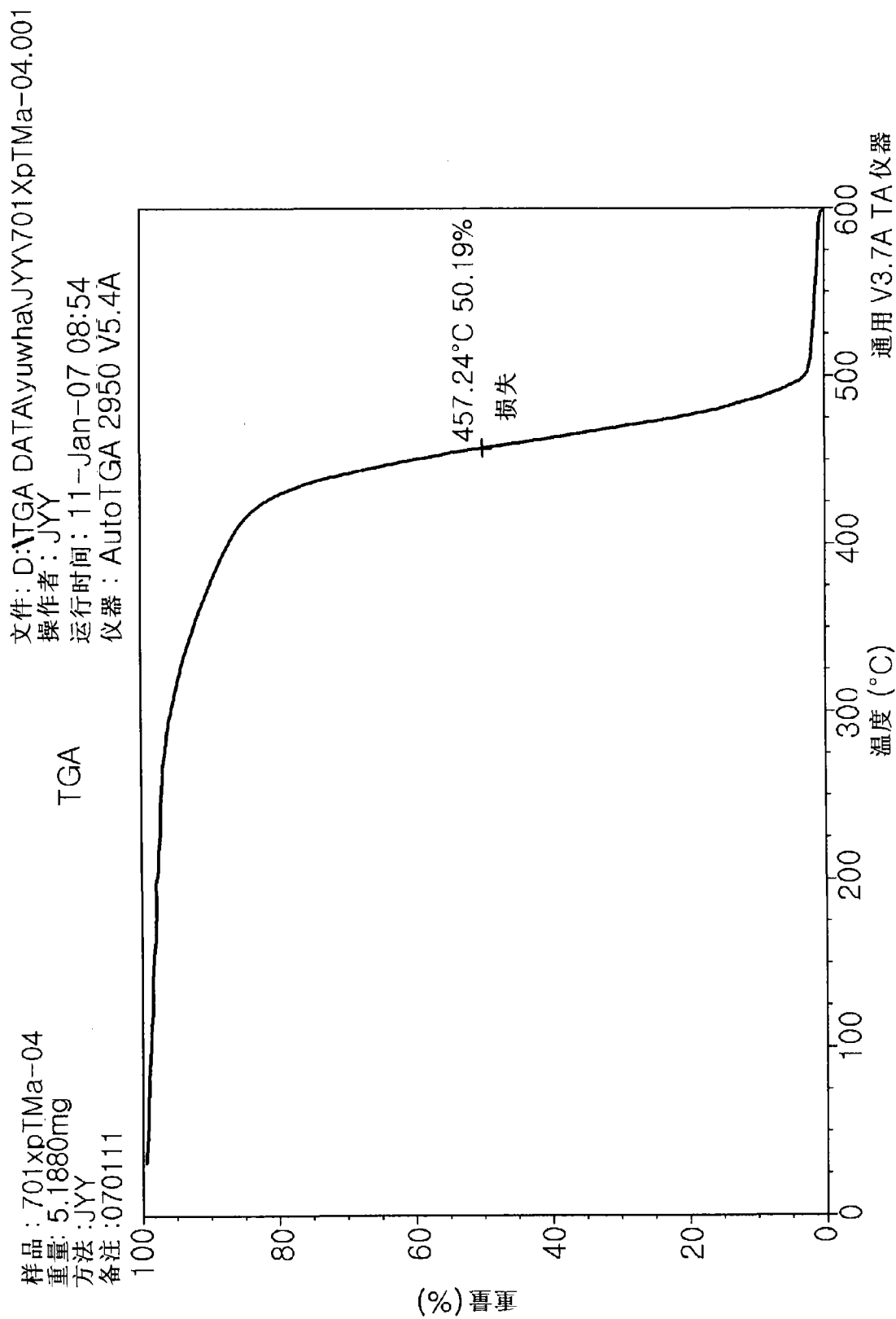


图 3

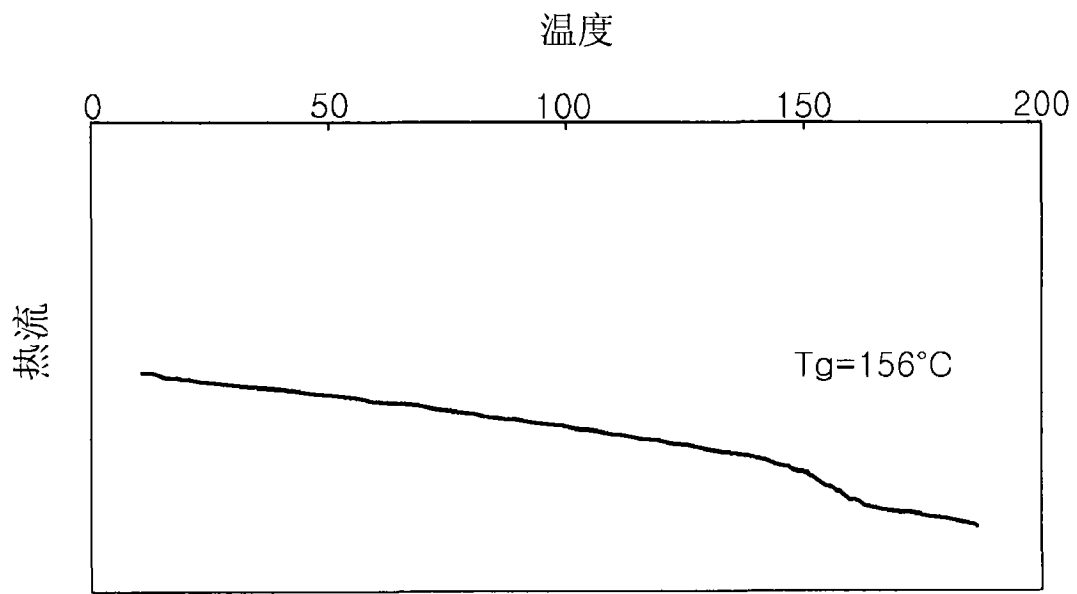


图 4

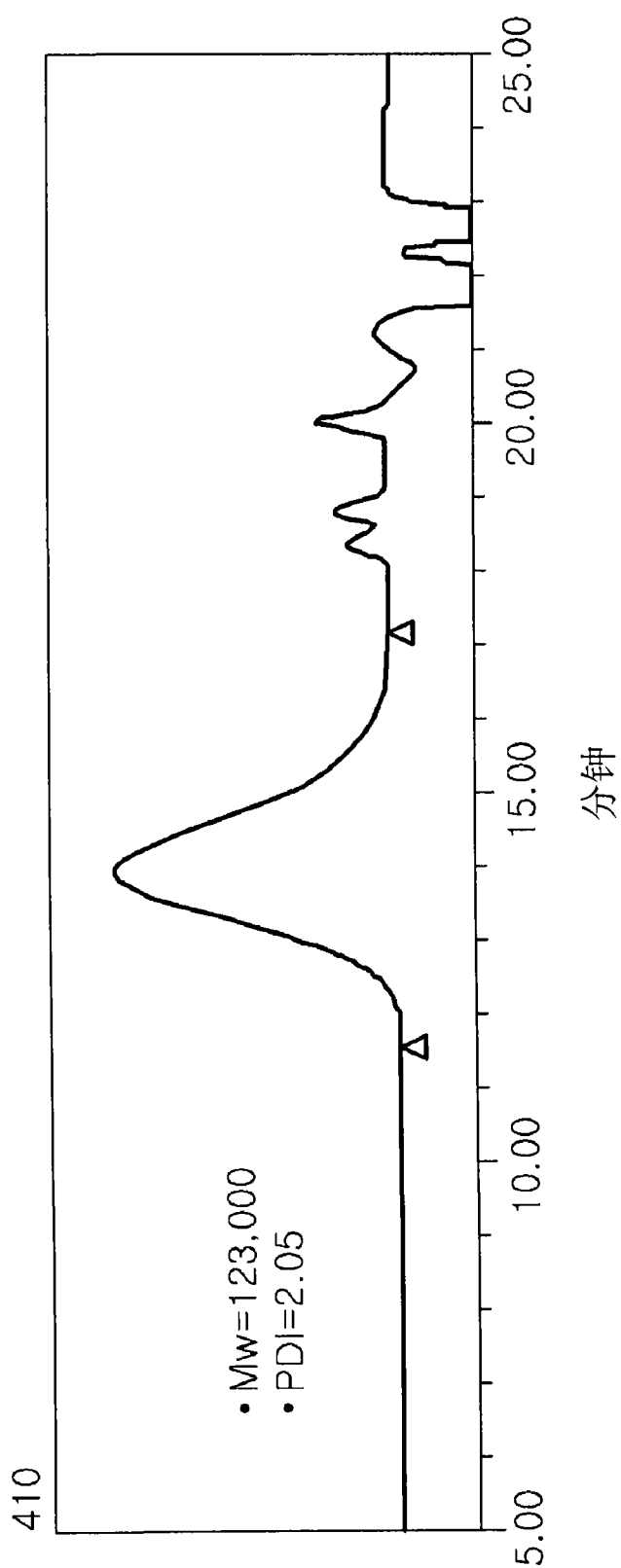


图 5

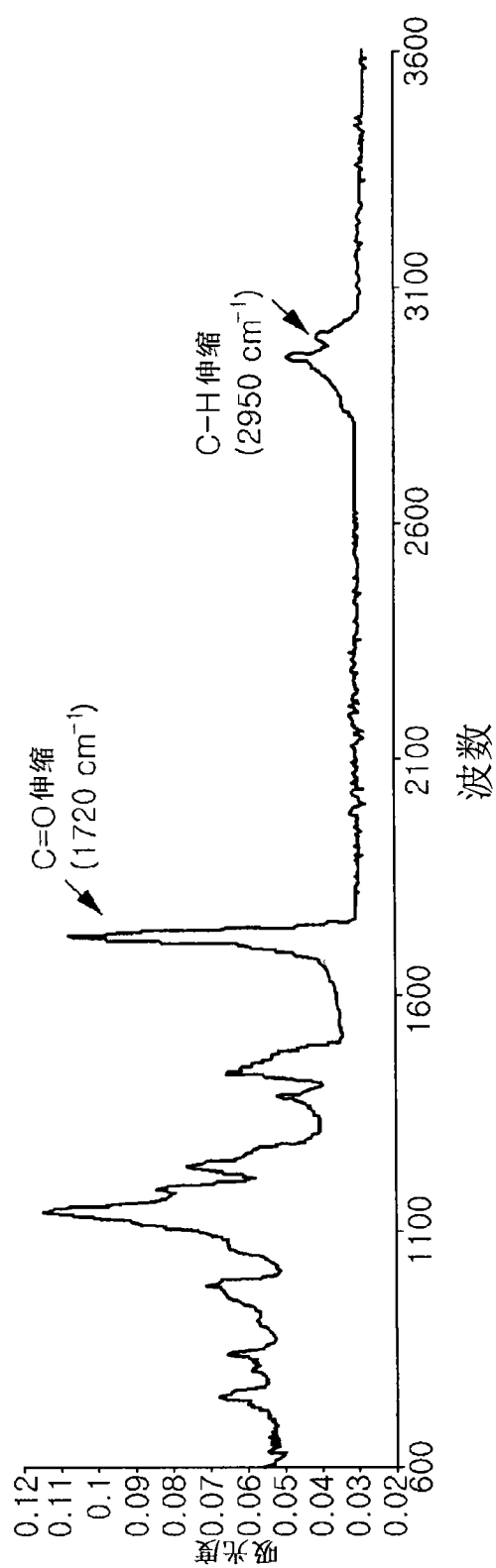


图 6