

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93129112

※ 申請日期：93.9.24

※IPC 分類：C8F4/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

陰離子聚合作用雙起始劑及其製備方法

ANIONIC POLYMERIZATION DIINITIATOR AND PROCESS FOR
PREPARING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商克雷頓聚合物研究公司

KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.

代表人：(中文/英文)

M C J A 科特卡斯

KORTEKAAS, M.C.J.A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭阿姆斯特丹市貝德惠斯路3號

BADHUISWEG 3, NL-1031 CM AMSTERDAM, THE NETHERLANDS

國籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1.卡爾 萊斯利 威理斯

WILLIS, CARL LESLEY

2.丹尼爾 E 葛溫

GOODWIN, DANIEL E.

3.葛倫特 W 海帝克斯

HADDIX, GRANT W.

4.百瑞 N 杜湯吉恩

TUTUNJIAN, PIERRE N.

5.喬伊 P 可吉阿瑞

COCCHIARA, JOY P.

6.哈利 E 艾德伍德

ATWOOD, HARVEY E.

7.可利克 A 史蒂芬斯

STEVENS, CRAIG A.

國 籍：(中文/英文)

1.-7.均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年09月24日；60/505,670

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於陰離子聚合作用雙起始劑與其製備方法。本發明特別地關於可用於製造乙烯芳族嵌段共聚物之起始劑。

【先前技術】

以陰離子起始劑製備嵌段共聚物之用途為已知的。在一種合成方法中，使用一種起始劑化合物啟動一種單體之聚合作用。使反應進行直到消耗所有單體而造成活性均聚物。對此活性均聚物加入化學上異於第一者之第二單體。第一聚合物之活性端作為繼續聚合之位置，因而將作為獨特嵌段之第二單體加入線性聚合物中。如此成長之嵌段聚合物為活性直到封端。

封端將嵌段共聚物之活性端轉變成不傳播性，因而使聚合物對加成單體無反應性。如此封端之單體經常稱為二嵌段共聚物。起始劑經常為單官能性。即，其僅具有一個可起始聚合之位置，使得事實上起始劑在聚合物鏈之一端而以單一方向建立，此方向係遠離起始劑。例示單起始劑包括，例如，第二丁鋰。

使用雙起始劑製備聚合物可提供優於使用單起始劑製備類似聚合物之優點。藉由使用雙起始劑，聚合物可同時在兩個方向成長，因而減少聚合作用時間。但是使用此雙起始劑亦有困擾。例如，Farrar之美國專利第3,734,973號敘述陰離子聚合作用雙起始劑之製造，其係藉由反應二異丙烯

苯化合物與有機單鋰化合物，然後使用此雙起始劑進行苯乙烯與丁二烯之陰離子共聚合作用。

不幸地，二異丙烯苯與烷基鋰之反應涉及之化學趨於遭受形成二異丙烯苯寡聚物之競爭側反應。此寡聚物消耗二異丙烯苯且如此限制二鋰起始劑之產量。此外且更重要地，此寡聚物為每個分子具有超過兩個鋰中心。如果寡聚物中之所有鋰中心均起始聚合作用，則造成非線形、星形、或輻射形聚合物。此星形及輻射形聚合物之分支導致聚合物之熔化黏度增加。如果所需聚合物為線形二官能基陰離子聚合物，則其為不欲的。

具有多起始位置之寡聚物問題之一種可能解答揭示於Willis等人之美國專利第6,217,798 B1號。其中揭示按特定順序組合成分，在窄溫度範圍內進行反應，及在適量二乙醚存在下進行反應，而提供使二異丙烯苯之寡聚合作用最少之優點。

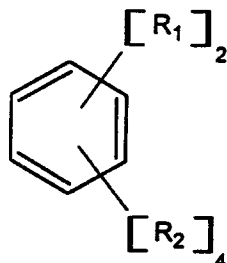
雖然依照美國專利第6,217,798 B1號製備之雙起始劑明確地優於先行技藝雙起始劑，其並非無困擾且需要時間及資源以製造。因此在此技藝需要製備用於陰離子聚合物之雙起始劑以發展較安定，較低親核性及較低鹼性之雙起始劑，及製備具有實質上相同反應性之一級陰離子聚合位置之雙起始劑。

【發明內容】

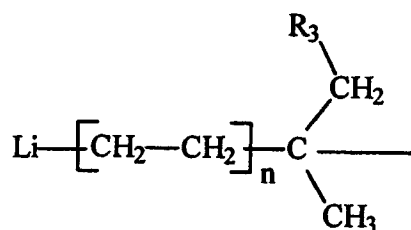
在一個態樣中，本發明為一種陰離子聚合作用雙起始劑，其包含一種藉由在足以製備具有一級烷基鋰反應性位

置之雙起始劑之條件下，混合二異丙烯苯化合物與二乙醚、乙烯、有機鋰化合物、與溶劑而製備之雙起始劑。

在另一個態樣中，本發明為具有以下通式之陰離子聚合作用雙起始劑：



其中 R_1 具有以下通式：



其中 R_3 為具有 1 至約 20 個碳原子之脂族、環脂族、芳族、或經烷基取代芳族烴基團，各 n 獨立地為具有 1 至 10 之值之整數，及 R_2 為氫或含 1 至 6 個碳原子之烷基或環烷基。

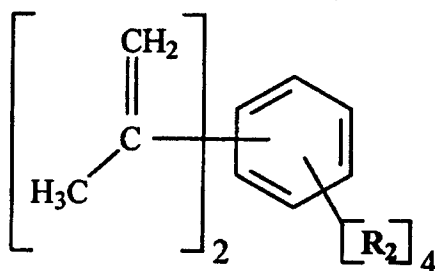
在另一個態樣中，本發明為一種製備陰離子聚合作用雙起始劑之方法，其包含在足以製備具有一級烷基鋰反應性位置之雙起始劑之條件下，混合二異丙烯苯化合物、二乙醚、乙烯、有機鋰化合物、與溶劑。

本發明之另一個態樣為一種使用雙起始劑製備之嵌段共聚物，此雙起始劑係藉由在足以製備具有一級烷基鋰反應性位置之雙起始劑之條件下，混合二異丙烯苯化合物、二乙醚、乙烯、有機鋰化合物、與溶劑而製備。

【實施方式】

在本發明方法之實務中，一種陰離子聚合作用雙起始劑

係藉由混合二異丙烯苯化合物與二乙醚與溶劑而製備。可用於本發明之二異丙烯苯化合物具有以下通式：



其中R₂為氫或含1至6個碳原子之烷基或環烷基。例示二異丙烯苯化合物包括：1,2-二異丙烯苯；1,3-二異丙烯苯；1,4-二異丙烯苯；3,4,5,6-四甲基-1,2-二異丙烯苯；2,4,5,6-四甲基-1,3-二異丙烯苯；2,3,5,6-四正己基-1,4-二異丙烯苯；3,4-二環己基-1,2-二異丙烯苯；5-(3-甲基環戊基)-1,3-二異丙烯苯；3-環戊基甲基-6-正丙基-1,4-二異丙烯苯；4-(2-環丁基-1-乙基)-1,2-二異丙烯苯；3-(2-正丙基環丙基)-1,4-二異丙烯苯；2-甲基-5-正己基-1,3-二異丙烯苯；4-甲基-1,2-二異丙烯苯；5-乙基-1,3-二異丙烯苯；3-甲基-1,4-二異丙烯苯等。1,3-二異丙烯苯較佳。二異丙烯苯化合物之混合物亦可用於本發明。

本發明之雙起始劑係藉由在約0°C至約150°C範圍內之溫度，較佳為在約-25°C至約50°C範圍內之溫度，在適當溶劑中使二烯中間物接觸有機鹼金屬(較佳為有機鋰化合物)而製備。特別有效為具有以下通式之有機鋰化合物：

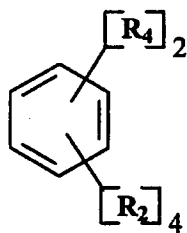


其中R為具有1至約20個碳原子之脂族、環脂族、芳族、或經烷基取代芳族烴基團。例示有機鋰化合物為異丙鋰、第

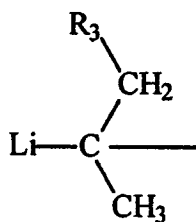
二丁鋰、第三辛鋰、第三丁鋰等。第二丁鋰與第三丁鋰用於本發明較佳。有機鋰化合物之混合物亦可用於本發明。

用於本發明方法之適當溶劑包括直鏈及分支鏈烴，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷等，及其經烷基取代衍生物；環脂族烴，如環戊烷、環己烷、環庚烷等，及其經烷基取代衍生物；芳族與經烷基取代芳族烴，如苯、萘、甲苯、二甲苯等；氫化芳族烴，如四氫萘、十氫萘等；線形及環形醚，如二甲醚、甲乙醚、二乙醚、1,3-二乙氧基丙烷、四氫呋喃等。在本發明之實務中，溶劑較佳為環己烷。亦可使用溶劑之混合物。

在本發明之實務中，製備雙起始劑之方法係經由中間物化合物進行，此化合物具有以下通式：



其中 R_2 為氫或含 1 至 6 個碳原子之烷基或環烷基，及 R_4 具有以下通式：

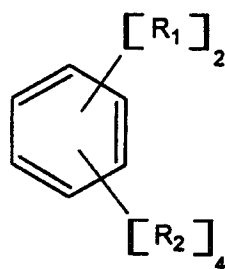


其中 R_3 如前所定義。在 R_4 上之三級反應位置進一步與乙烯反應而使其為一級陰離子聚合位置，因而較易自芳環去除。雖然不希望受理論限制，據信本發明將聚合位置移離芳環而降低聚合位置間之電子交互作用。其觀察到三級聚

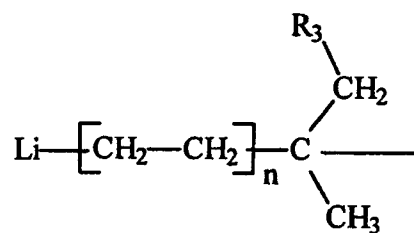
合位置(如在中間物上者)趨於具有其中趨於不均勻地發生鏈傳播之不相等反應性。換言之，鏈傳播在三級鋰雙起始劑之聚合位置之一係以較大程度發生。在本發明之雙起始劑已觀察到鏈傳播在兩種聚合位置處係實質上相等地發生。

本發明之有機鋰雙起始劑具有一級陰離子聚合位置。其為優於具有三級陰離子聚合位置之習知雙起始劑之優點，因為本發明之雙起始劑較為熱安定。相較於三級碳陰離子，一級碳陰離子鹼性較低且親核性較低。因此，具有一級碳陰離子官能基之雙起始劑較不趨於自溶劑或單體摘取質子。避免這些側反應導致改良之儲存安定性及改良之單體存在下安定性。此改良之熱安定性增加雙起始劑之擱置壽命使其可儲存甚至運送，而可將雙起始劑製造集中化。此集中化經常導致成本降低及品質上升，使以其製造之聚合物改良。以同樣之方式，一級碳陰離子雙起始劑用於對涉及親核性取代之側反應敏感之單體(如丙烯酸)之聚合作用較佳。

依照在三級位置處之反應，最終雙起始劑具有以下通式：

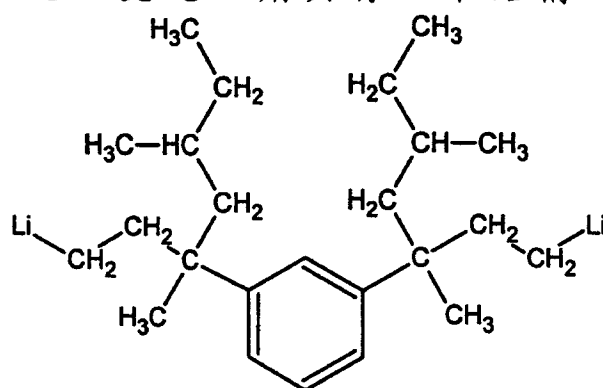


其中 R_1 具有以下通式：



其中 R_3 為具有 1 至約 20 個碳原子之脂族、環脂族、芳族、或經烷基取代芳族烴基團。較佳為 R_3 為具有 1 至 6 個碳原子，較佳為 2 至 4 個碳原子之烷基或環烷基，以 4 個碳原子最佳。雙起始劑中之各 n 為獨立地具有 1 至 10，較佳為 1 至 5 之值之整數，而且甚至更佳為 n 為 1。熟悉此技藝者應了解，在特定之情況中，雙起始劑中之各 n 之值相同，而在其他之情況中，此值不同。 R_2 為氫或含 1 至 6 個碳原子之烷基或環烷基。在更佳具體實施例中， R_2 為氫。

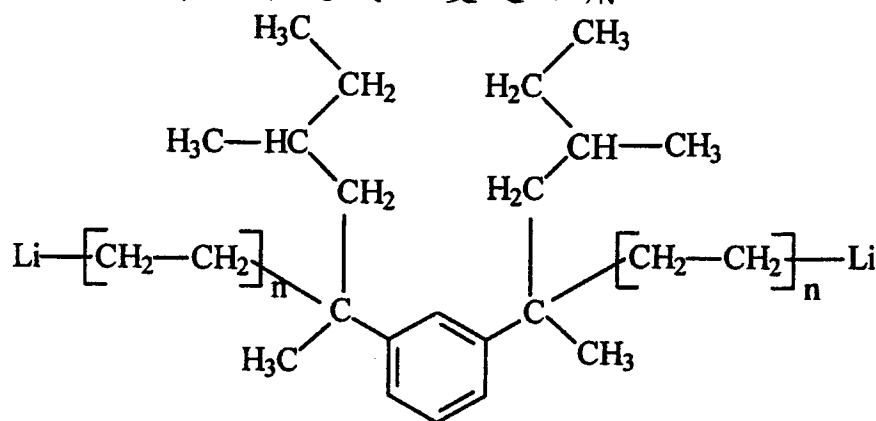
雖然前述之任何二異丙烯苯化合物可用以製備本發明之雙起始劑，較佳之二異丙烯苯化合物為 1,3-二異丙烯苯。類似地，前述之任何有機鋰化合物可用於本發明，但是較佳之用以製備本發明雙起始劑之有機鋰化合物為第二丁鋰。結果，本發明之更佳雙起始劑具有以下結構：



其中雙起始劑係使用二異丙烯苯與第二丁鋰製備。

在進一步較佳具體實施例中，本發明之二鋰起始劑係藉由將烷基鋰化合物與二異丙烯苯化合物以約 0.4:1 至約

0.6:1，較佳為約0.45:1至約0.55:1，而且最佳為約0.5:1之範圍之二異丙烯苯對烷基鋰莫耳比例反應而製備。二乙醚係以對第二烷基鋰為約0.1:1至約1.5:1，及對第三烷基鋰為約2:1，而且對第二烷基鋰較佳為約0.4:1至約1.1:1，最佳為約1:1，及對第三烷基鋰為約2:1之二乙醚對烷基鋰化合物莫耳比例，用於此反應。乙烯可過量使用，而且較佳為以約1:1至約10:1，較佳為約2:1至約9:1，而且最佳為約5:1至8:1之乙烯對烷基鋰莫耳比例使用。因此，本發明之另一個較佳具體實施例為具有以下通式之雙起始劑：



其中各n獨立地為具有1至10，較佳為1至5之值之整數。

本發明之方法可藉由首先混合二異丙烯化合物與二乙醚及溶劑，然後有機鋰化合物，繼而將乙烯加入混合物而實行。在一個替代具體實施例中，本發明之方法係藉由首先混合二異丙烯化合物與二乙醚、乙烯及溶劑，然後有機鋰化合物而實行。用於本發明之化合物可以熟悉製備陰離子聚合作用雙起始劑技藝者已知可用之任何順序混合。

在另一個具體實施例中，本發明為一種使用雙起始劑製備之嵌段共聚物，此雙起始劑係藉由在足以製備具有一級烷基鋰反應性位置之反應條件下，混合二異丙烯苯化合物

與二乙醚、乙烯、有機鋰化合物、與溶劑而製備。本發明之嵌段共聚物較佳為線形。此線形聚合物一般具有通式ABA或BABAB。在此通式中，A為選自乙烯基芳族聚合物嵌段、共軛環形二烯聚合物嵌段、與具有 $\geq 25^{\circ}\text{C}$ 之 T_g 之丙烯酸聚合物嵌段之熱塑性聚合物嵌段；及B為選自共軛非環形二烯聚合物嵌段(其視情況地氫化)、及 $T_g < 25^{\circ}\text{C}$ 之丙烯酸聚合物嵌段之彈性聚合物嵌段。本發明之嵌段共聚物之總平均分子量較佳為在約2,000至約300,000達爾頓之範圍內。更佳為，數量平均分子量為約3,000至約250,000達爾頓，而且最佳為約30,000至約250,000達爾頓。

本發明之嵌段共聚物可具有尖錐嵌段結構。各嵌段應主要含僅一種成分A或B。主要以外之其他成分之存在應少於50重量%，更佳為少於30重量%。最佳為各嵌段含僅一種或本質上僅一種成分，即，A或B。

可用於本發明方法之適當乙烯基芳族化合物包括具有8至20個碳原子者，而且包括苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯萘、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、1,1-二苯基乙烯、及其混合物。較佳之單乙烯基芳族化合物為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、與對甲基苯乙烯，以苯乙烯最佳。為了本發明之目的，苯乙烯嵌段共聚物為以適當之乙烯基芳族化合物製備之任何嵌段共聚物聚合物。

用於本發明之適當丙烯酸化合物包括其中烷基具有至多14個碳原子(含)之甲基丙烯酸烷酯。此甲基丙烯酸酯之描述

為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸癸酯、與甲基丙烯酸十二碳酯。較佳之甲基丙烯酸烷酯為甲基丙烯酸分支丁酯，即，甲基丙烯酸異丁酯與甲基丙烯酸第三丁酯。所需之聚(甲基丙烯酸烷酯)嵌段係藉由將對應之甲基丙烯酸烷酯單體直接聚合而製造，或者所需嵌段係藉由聚合較易聚合甲基丙烯酸酯，繼而將產物轉酯化以引入所需烷基而得。

適合用於本發明之共軛二烯包括具有4至8個碳原子者，例如，1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、與1,3-環己二烯。亦可使用此二烯之混合物。較佳共軛二烯為1,3-丁二烯與異戊二烯。

本發明之聚合物可具有許多種用途，包括如下之最終用途：道路及屋簷用途之瀝青添加劑；密封劑、黏著劑等。此外，這些聚合物可用於具聚烯烴(如聚丙烯或聚乙烯)之化合物。此化合物可用於個人衛生、鞋類、膜、及汽車應用。本發明之聚合物亦可視情況地含各種添加劑，如抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑、流動促進劑、潤滑劑、或著色劑。較佳為這些存在於聚合物組合物之添加劑之量為每100重量份之嵌段共聚合物不超過5重量份。本發明之聚合物可用於其中充填滑石、碳黑、或各種矽酸鹽之應用。

實例

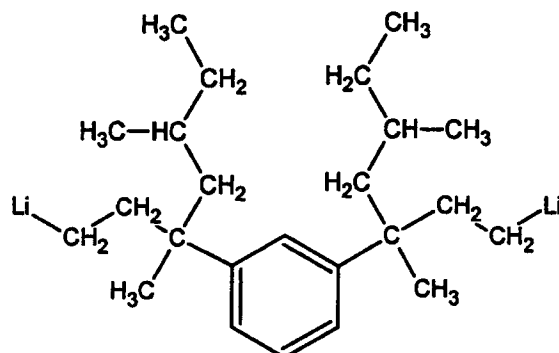
以下實例係提供以描述本發明。實例不意圖限制本發明

之範圍且其不應如此解讀。量為重量份或重量百分比，除非另有指示。

實例 1

藉以下製備具有一級(1°)陰離子中心之陰離子聚合作用雙起始劑：在氮下將8.17克(g)(0.05莫耳)之1,3-二異丙烯苯(1,3-DIPB)、22克(0.79莫耳)之乙烯、200克之二乙醚、與1700克之環己烷裝入1加侖(3.78公升)熱壓器，且使混合物升至 30°C 。經過210分鐘期間，將57.5克之11.9重量%第二丁鋰(s-BuLi)溶液(0.10莫耳)加入熱壓器。將反應溫度控制在低於 30°C 。反應混合物之起初形成紅色隨時間經過變成淺黃色調。其為產生深紅色溶液之起初形成之 3° 苄基陰離子(因s-BuLi加入1,3-DIPB中之C=C鍵)與乙烯反應形成所需 1° 陰離子中心(其提供淺黃色溶液)之指示。為了證實此觀察，將等份量之烷基鋰溶液藉由加入過量 D_2O 而封端。此處理有效地以C-D部份取代封端樣品中之所有C-Li中心。以 C^{13} NMR法分析氘化產物發現豐富之 $-\text{CH}_2\text{D}$ 中心；此官能性如由所需第一烷基鋰產物類 $-\text{CH}_2\text{Li}$ 與 D_2O 消光劑之反應所預期。並無經 D_2O 消光 $-\text{CR}_2\text{Li}$ 中心之信號，其為將乙烯加入起初形成之s-BuLi + 1,3-DIPB加成物少於定量性乙基化所預期者。積分 C^{13} NMR光譜之分析發現，每個已加入1,3-DIPB之s-Bu基之 $-\text{CH}_2\text{D}$ 中心均超過0.85。結論為在將樣品消光前，超過85%之C-Li中心，其如將s-BuLi試劑加入1,3-DIPB之結果而形成，具有所需之 1° 烷基陰離子型式。進一步使用氣相析術-質譜(GC-MS)技術將 D_2O 消光樣品特徵化。此測試之結

果確證先前之發現。反應混合物中之主要產物為由具 1° 陰離子中心之所需雙起始劑產生之二氘化分子。 D_2O 消光前之產物結構為：



將其餘新穎雙起始劑溶液保留用於聚合作用研究。

實例 2

重複實例 1 之步驟而得本質上相同之結果。在新穎雙起始劑之製備完成時，將 200 克之丁二烯加入反應器且接著聚合。將聚合作用溫度控制在低於 50°C 。在聚合作用完成時，自反應器去除等份量之活性陰離子聚合物且藉由加入 MeOH 而封端。使用質子核磁共振 H-NMR 技術分析產物聚合物發現聚丁二烯之數量平均分子量 (M_N) 為 4,200 (M_N (理論)=4,000)，其與基於實驗中所使用起始劑與單體之量之理論值完全一致。超過 41% 之聚合物係由丁二烯對成長陰離子聚合物鏈之 1,2-加形成。使用凝膠穿透層析 GPC 技術進一步分析此樣品發現單型分子量分布之聚丁二烯類，其與新穎雙起始劑之有效起始聚合作用一致。

將其餘活性聚丁二烯溶液以過量環氧乙烷處理。使用 C^{13} NMR 法分析經環氧乙烷封端聚丁二烯發現聚丁二烯中之每個 1,3-DIPB 殘基為 2 個羥端基。本質上，使用具一級 (1°) 陰

離子中心之新穎陰離子聚合作用雙起始劑實現定量產率之遠鉗聚丁二烯二醇。

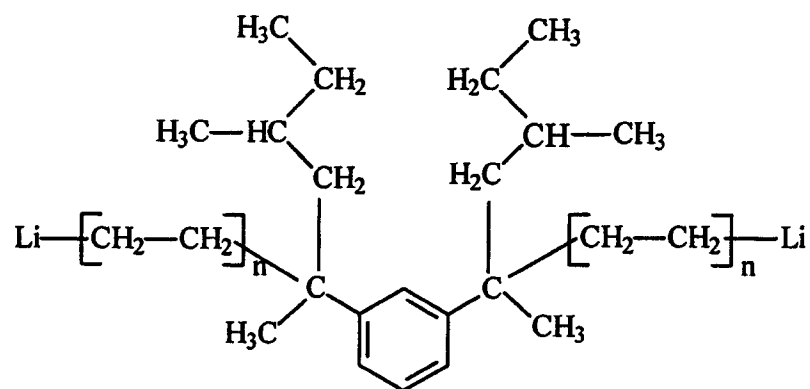
實例 3

使用不同之反應性試劑加入順序製備實例1之產物，具一級(1°)碳陰離子中心之陰離子聚合作用雙起始劑。在此實驗中，在氮下將372克之8.6重量% s-BuLi溶液(0.5莫耳)置於反應器中。將約20克(0.71莫耳)之乙烯加入反應容器。經過40分鐘期間，將39.6克(0.25莫耳)之1,3-DIPB於由290克之環己烷與78克之二乙醚組成之溶劑中加入反應器。將反應混合物之溫度控制在低於 30°C 。使反應進行1小時。使用滴定法分析等份量之反應產物之活性C-Li類，其使用二苯基乙酸作為滴定劑(Kofron, W.G.與Baclawski, Leona; A Convenient Method for Estimation of Alkylolithium Concentrations, Journal of Organic Chemistry, 41(10), 1879-80.); 此分析發現C-Li濃度為0.49莫耳/公升之溶液。在新穎烷基鋰產物中保留超過97%之反應物s-BuLi試劑中之C-Li活性。以H-NMR技術分析等份量之新穎烷基鋰溶液。藉-0.5至-2.5 ppm處之寬廣信號，其係由載C-Li鍵之碳中心上之兩個氫原子所造成，直接偵測此產物中所需一級烷基鋰中心- CH_2Li 之存在。積分H-NMR光譜之分析發現，新穎烷基鋰試劑中之每個1,3-DIPB中心為1.97個- CH_2Li 部份。其證明實現近定量產率之鋰試劑，如實例1所述。將其餘具有一級(1°)碳陰離子中心之新穎陰離子聚合作用雙起始劑保留用於陰離子聚合作用研究。

實例 4

修改實例 3 之步驟以在已形成 $s\text{-BuLi}+1,3\text{-DIPB}$ 加成物後加入乙烯試劑。此外，使用大為過量之乙烯，其造成乙烯在具有一級 (1°) 陰離子中心之起初形成雙起始劑活性端上之寡聚合作用。

在此實驗中，在氮下將 313 克之 10.2 重量 % $s\text{-BuLi}$ 溶液 (0.5 莫耳) 置於反應器中。經過 10 分鐘期間，將 39.6 克 (0.25 莫耳) 之 1,3-DIPB 於由 349 克之環己烷與 78 克之二乙醚組成之溶劑中加入反應器。將反應混合物之溫度控制在低於 55°C 。然後將乙烯 (38.1 克 (1.36 莫耳)) 加入反應器。在 3.5 小時後，使用 Kofron 之滴定法測試等份量之反應產物。檢驗出溶液之 C-Li 活性為 0.46 莫耳 / 公升，以用於此製備之 $s\text{-BuLi}$ 量計，其對應 92% 之產率。如已在實例 3 所觀察，其 H-NMR 分析發現已將起初形成 $s\text{-BuLi}+1,3\text{-DIPB}$ 加成物中之本質上所有 C-Li 中心乙基化形成一級碳陰離子中心。藉由加入 MeOH 而將新穎烷基二鋰試劑之樣品封端，而且使用如實例 1 所述之 GC-MS 步驟分析。其發現分子量相差 28 質量單位之物種混合物。其證實為由加入 2、3 與 4 個乙烯單位所得之分子；較高寡聚物同樣地亦存在於混合物中，但可快速特徵化。具有一級 (1°) 陰離子中心之新穎陰離子聚合作用雙起始劑可特徵化為具有以下之一般結構之物種混合物：



其中各n獨立地為整數。

將其餘溶液保留用於陰離子聚合作用實驗。

五、中文發明摘要：

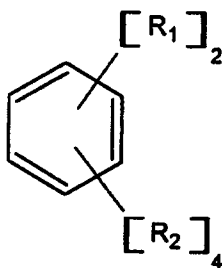
本發明揭示一種使用二異丙烯苯化合物及具有一級聚合位置之有機鋰化合物製備之陰離子雙起始劑。此陰離子雙起始劑係藉由在足以製備具有一級烷基鋰反應性位置之反應條件下，混合二異丙烯苯化合物與二乙醚、乙烯、有機鋰化合物、與溶劑而製備。此雙起始劑特別有用於製備嵌段共聚物。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

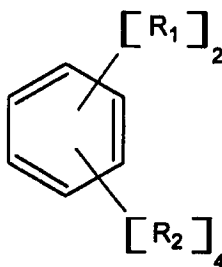
- (一)本案指定代表圖為：(無)
- (二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

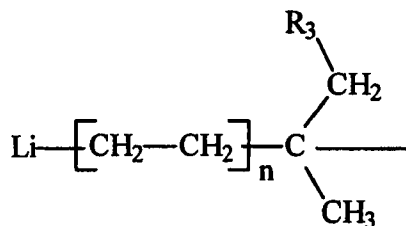


十、申請專利範圍：

1. 一種陰離子聚合作用雙起始劑，其具有以下通式：

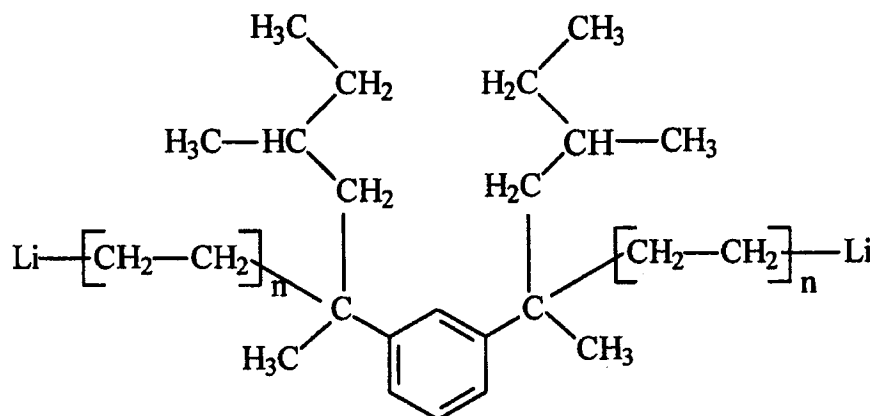


其中 R_1 具有以下通式：



及 R_3 為具有 1 至約 20 個碳原子之脂族、環脂族、芳族、或經烷基取代芳族烴基團，各 n 獨立地為具有 1 至 10 之值之整數，及 R_2 為氫或含 1 至 6 個碳原子之烷基或環烷基。

2. 如請求項 1 之陰離子聚合作用雙起始劑，其中 R_3 為含 1 至 6 個碳原子之烷基或環烷基，及 R_2 為氫。
3. 如請求項 2 之陰離子聚合作用雙起始劑，其中 R_3 為含有 4 個碳原子之烷基或環烷基。
4. 如請求項 1 之陰離子聚合作用雙起始劑，其具有以下通式：



其中各n獨立地為具有1至10之值之整數。

5. 如請求項4之陰離子聚合作用雙起始劑，其中各n獨立地為具有1至5之值之整數。
6. 如請求項5之陰離子聚合作用雙起始劑，其中各n獨立地為1。
7. 一種製備如請求項1至6中任一項之陰離子聚合作用雙起始劑之方法，其包含在0°C至150°C範圍內之溫度混合二異丙烯苯化合物與二乙醚、乙烯、有機鋰化合物與溶劑，其中該二異丙烯苯化合物係選自以下之群組：1,2-二異丙烯苯，1,3-二異丙烯苯，1,4-二異丙烯苯，3,4,5,6-四甲基-1,2-二異丙烯苯，2,4,5,6-四乙基-1,3-二異丙烯苯，2,3,5,6-四正己基-1,4-二異丙烯苯，3,4-二環己基-1,2-二異丙烯苯，5-(3-甲基環戊基)-1,3-二異丙烯苯，3-環戊基甲基-6-正丙基-1,4-二異丙烯苯，4-(2-環丁基-1-乙基)-1,2-二異丙烯苯，3-(2-正丙基環丙基)-1,4-二異丙烯苯，2-甲基-5-正己基-1,3-二異丙烯苯，4-甲基-1,2-二異丙烯苯，5-乙基-1,3-二異丙烯苯，3-甲基-1,4-二異丙烯苯及其混合物；
且其中該有機鋰化合物係選自以下之群組：異丙鋰，第二丁鋰，第三辛鋰，第三丁鋰及其混合物。
8. 如請求項7之方法，其中該二異丙烯苯化合物係1,3-二異丙烯苯。
9. 如請求項7之方法，其中該有機鋰化合物係第二丁鋰。
10. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該溶劑係選自以下

之群組：環戊烷，環己烷，己烷，環庚烷，庚烷，苯，萘，甲苯，二甲苯，四氫萘，十氫萘，二甲醚，甲乙醚，二乙醚，1,3-二乙氧基丙烷，四氫呋喃及其混合物。

11. 如請求項10之方法，其中該溶劑係環己烷。
12. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該二異丙烯苯化合物為1,3-二異丙烯苯，該有機鋰化合物為第二丁鋰，該溶劑為環己烷，及該1,3-二異丙烯苯對第二丁鋰之莫耳比例為0.4:1至0.6:1，該二乙醚對第二丁鋰之莫耳比例為約0.1:1至2:1，及該乙烯對第二丁鋰之莫耳比例為1:1至10:1。
13. 如請求項12之方法，其中該1,3-二異丙烯苯對第二丁鋰之莫耳比例為0.45:1至0.55:1，及該乙烯對第二丁鋰之莫耳比例為2:1至9:1。
14. 一種如請求項1至6中任一項之陰離子聚合作用雙起始劑用於製備陰離子聚合物之用途。