

322493

公告本

322493

申請日期	84.06.07
案 號	84105737
類 別	C08F 277/02

A4
C4

322493

322493

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 名稱	中 文	適用於產業之雙官能陰離子性聚合作用引發劑之製法及其用途
	英 文	"PROCESS FOR THE PREPARATION OF INDUSTRIALLY APPLICABLE DIFUNCTIONAL ANIONIC POLYMERIZATION INITIATORS AND THEIR USE"
二、發明 創作 人	姓 名	1. 佛萊德瑞克·亨德力克·凡·德史汀 2. 朱狄斯·瓊安納·伯倫狄納·華賀夫
	國 籍	均荷蘭
	住、居所	均荷蘭阿姆斯特丹市貝得惠斯路3號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商蜆殼國際研究所
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號
	代 表 人 姓 名	瓊安尼斯·亞特·凡·朱帝芬

322493

(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
EPC 1994.06.27 94201847.4

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)

本發明係關於一種適用於產業之雙官能陰離子性聚合作用引發劑之製法及其做為製造衍生自至少一種共軛二烯及單乙烯基芳香族單體的實質上對稱之嵌段共聚物的用途。更特別的是，本發明係關於一種製備 α, ω -二鋰聚二烯的方法，可以利用該製法使單體經產業上的陰離子聚合作用成為實質上對稱嵌段共聚物。

尤其是ABA或CABAC型的嵌段共聚物(其中B主要是表示聚(共軛二烯)嵌段，A主要是表示聚(單乙烯基芳香族)嵌段，C主要是表示聚(極性乙烯基單體)嵌段)已經表現出增加的重要性，但是，在另一方面，對於這類嵌段共聚物如何符合其指定的標準性質之要求，已經越來越迫切。

用來使單乙烯基芳香族及/或共軛二烯單體經陰離子性聚合作用成為嵌段共聚物之二鋰有機化合物的製備原則上可從下述專利得知：例如美國專利3,652,516號；3,734,973號；3,663,634號；3,694,516號；3,668,263號；3,903,168號；3,954,894號；4,039,593號；4,172,100號；4,182,818號；4,960,842號；歐洲專利申請書0316857號及0413294號；及大分子(Macromolecules)5,453-8(1969)；R.P.法斯(Foss)等人，大分子12,344-6(1979)；C.W.卡減內斯基(Kamienski)等人，現行應用科學醫學科技(Curr. Appl. Sci. Med. Technol) 315-25(1985)；R.P.法斯等人，大分子10.

五、發明說明(2)

287-291(1977); R.P. 法斯等人, 大分子 12, 1210-1216(1979); 聚合物(Polymer) 23, 1953-9(1982); T.E. 龍(Long)等人, J. 聚合物料學(Polym. Sci) A部份, 聚合物化學(Polym. Chem) 第27冊, 4001-4012(1989)。

尤其是從該美國專利3,663,634號, 得知煙可溶有機二鋰聚合作用引發劑之製備。該製法包含於含(A)至少一種選自包括脂肪族, 環脂肪族, 芳香族煙的溶劑員及(B)至少一種選自包括芳香族醚, 芳香族硫醚, 三級胺的溶劑員之溶劑混合物裡(其中在該溶劑混合物裡的溶劑組份(A)之體積部份範圍為57.0體積%至92.0體積%, 而在該溶劑混合物裡的溶劑組份(B)之體積部份範圍為8.0至43.0體積%), 使鋰金屬與至少一種選自包括聚芳基取代的乙烯, 煙取代及未經取代的共軛二烯及只含碳及氫原子的乙烯基取代的芳香族化合物之化合物, 緊密接觸。

建議較佳是茴香醚當做組份(B)及建議1,1-二苯基乙烯做為該聚芳基-取代的乙烯。

在該溶劑混合物裡的茴香醚之較佳顯示是約15體積%與85體積%苯化合。

從美國專利第3,694,516號得知一種製備含至少一員選自包括(a)共軛多烯煙單體, 尤其是1,3-丁二烯或異戊間二烯, (b)乙烯基取代的芳香族煙單體, 尤其是苯乙炔, (c)(a)及(b)的混合物, (d)其少許鏈一伸長的寡

五、發明說明(3)

聚物之媒合鋰金屬加合物的方法，此法包含提供一種至少含選自前述(a)，(b)，(c)，(d)基團的二-或多-鋰加合物之溶液，在一種有機溶劑(其包含至少一員選自揮發性液態惰性強媒合二烷基醚，環狀醚及三級胺)裡，以選自包括弱媒合液態醚(例如茴香醚)及弱媒合液態三級胺的至少一員(該弱媒合化合物具有實質上比該強媒合化合物還高的沸點)與該溶液混合，並且從該混合物蒸發掉實質上所有的強媒合化合物而不會大量蒸發該弱媒合化合物。

該較佳液態烴溶劑是苯。

後來在美國專利第4,196,154裡揭示含鋰的多官能引發劑，其在烴溶劑裡可溶，所以可用以製備所針對的嵌段共聚物。

有關含鋰的多官能引發劑之利用的額外講述，可以在例如美國專利4,201,729號；4,200,718號；4,305,016號；4,172,190號，4,196,153號裡找到。然而，如果聚合物具有相當廣的分子量分佈(約1.1或更大)時，與該含鋰的多官能引發劑之利用有關的缺點，仍然存在。

有提出額外的技術，例如提出如烴氧基鋰或特定三胺類(如五甲基二乙烯三胺)或其化合物之共引發劑之利用，以得到具有分子量分佈下至1.06的含丁二烯之嵌段共聚物。由於與丁二烯比較起來，異戊間二烯顯得比較不容易經陰離子性技術聚合，而且甚至不會發生快速的聚

五、發明說明(4)

合物加成作用，所以主要含異戊間二烯的類似聚合物全然不可用。

熟諳本行技藝的人，通常都已瞭解，如果嵌段共聚物具有減少的分子量佈，則可得到具改良的抗張強度之嵌段共聚物。尤其是，經由習知的單官能鋰引發的二嵌段共聚物之偶合所製備的苯乙烯/異戊間二烯/苯乙烯配方之三嵌段共聚物被認為使相等的數量平均分子量聚合物（如果該分子量分佈（重量平均分子量（ M_w ）/數量平均分子量（ M_n ））是1.03而不是1.20的話）具有明顯改良的抗張強度（L.C.凱斯（Case），馬可羅莫（Makromol）。化學，第37冊243頁（1960））

因此，對於可經由有效及廉價的製法得到具有目前所欲的物理性質及因此而得的相關合適的分子量分佈之單乙炔基芳香族單體及共軛二烯之嵌段共聚物，仍有需要。

根據歐洲專利申請書第0316.857號的揭示內容，其係嚐試藉由使用特定的雙引發劑有機一鋰化合物及特定的有機二胺或三胺，視需要與具有2個至16個碳原子的烷氧基金屬化合物的方法製造所針對的嵌段共聚物。

從歐洲專利申請書得知製造式子
 $B-B'-X-(B'-B)$ 或 $A-B-B'-X-(-B'BA)$ 的窄分子量分佈嵌段共聚物（ M_w/M_n 範圍為1.027至1.058），其中A是非彈性體共聚物的嵌段，B是異戊間二烯的嵌段，B'是丁二烯的嵌段，X是烴可溶二官能鋰引發劑的殘留物，該嵌段共聚物具有低於1.06的分子量分佈（

五、發明說明(5)

M_w/M_n)。

如以特定二官能鋰爲主的引發劑一樣，也提到1,3-或1,4-伸苯基雙(3-甲基-1-苯基亞戊基)雙鋰或1,3-或1,4-伸苯基雙(3-甲基-1-(4-甲基)苯基-亞戊基)雙鋰。

而且，該聚合作用在有脂肪族三胺，尤其是正，正，正，正，正，正-五甲基二乙烯三胺的存在下進行。

尤其是從前述兩篇歐洲專利發表，人們將會意識到，對於熟諳本行技藝者而言，有講述如何於所針對的嵌段共聚物之聚合作用時，使用多官能胺。

雖然使用二鋰引發劑以製備具有適當窄分子量分佈的對稱嵌段共聚物，原則上已經揭示很久了，但是，由於極性化合物(如胺或醚)的同時存在，不可避免的會使聚(共軛二烯)嵌段裡的乙烯含量太高，所以，直到現在，並沒有使用該引發劑來進行實際的商業化聚合作用方法。

人們將會意識到，所針對的對稱嵌段共聚物，原則上可經由活潑的初製備中間體嵌段共聚物與多官能，尤其是二官能偶合劑的偶合作用而製成。

然而，這種偶合方法的實際缺點係由於經常很難控制非經偶合的末端初製備的嵌段共聚物存在於該最終嵌段共聚物之量所形成。

而且，含聚(極性乙烯基單體)嵌段，如聚(丙烯酸酯)的活潑嵌段共聚物必需含這類嵌段經常在該聚合物的

五、發明說明(6)

活潑末端處，至於實用理由而言，該極性乙烯基單體經常必需在該單乙烯基芳香族及/或共軛二烯單體之後，被聚合以便使其具有親核性質的適應性，因此，才不會得到含末端聚(極性乙烯基單體)嵌段的徑向或直線偶合的嵌段共聚物。

這種對稱嵌段共聚物的另一種製備方法包含藉使用單官能有機鋰引發劑視需要與第二引發作用結合之完全連續聚合作用以提供預定控制量的二嵌段共聚物。

然而，由於該最後單體裝填之相當困難的引發作用及該最後嵌段的分子量很難控制，所以該完全連續的聚合作用方法的問題，由該嵌段部分的相當寬的分子量分佈引起。

人們將會意識到一種經由使用二官能有機鋰引發劑製備對稱嵌段共聚物，尤其是對稱三嵌段共聚物的工業方法可提供重要的優點(如較短的聚合作用時間)，由於1,2或3,4聚合作用，使這些對稱嵌段共聚物表現出與在該聚(共軛二烯)嵌段裡的相當低乙烯基含量結合之可接受的分子量分佈，其能夠符合該嵌段共聚物的現代目的用途之需要。

因此，本發明的一個目標是提供一種適合的二官能有機鋰引發劑。本發明的另外目標是提供一種製備如前文所詳述的對稱嵌段共聚物之具吸引力的工業方法及提供一種製備這類引發劑的方法。

由於昂貴的研究及實驗，這種指望的二官能有機鋰引發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

劑意外的找到。

同時，本發明的一方面是關於一種製備有效的工業有機鋰雙引發劑之方法，其包含在有單官能三級胺以相對於單一有機鋰引發劑之莫耳比從0.5至2(更佳是從1.0至1.5)的存在下，於溫度從20至60°C的範圍內，在非極性烴溶劑裡，使二當量單一有機鋰引發劑與一當量1,3-二異丙烯基苯反應，繼而，於溫度從0至30°C的範圍內，添加少量的共軛二烯單體至該反應混合物以形成具有表觀分子量從1000至3000的範圍之 α , ω -二鋰聚(共軛二烯)溶液。

當單一有機鋰引發劑較佳使用二級丁基鋰或三級丁基鋰時，前者最佳。

於1,3-二異丙烯基苯與該單一有機鋰引發劑的反應時，該反應溫度較在在-10至50°C的範圍內，更佳是在0至30°C的範圍內。

已發現該非極性烴溶劑較佳選自具有5個至8個碳原子(更佳是具有5個或6個碳原子)的環烷類。

也可以使用這種環烷類的混合物或大量的這種環烷類與少量具有5個至8個碳原子的脂肪族烴類之混合物，但是已發現最佳是使用實質上純環己烷或實質上純環戊烷。

該以小量添加至反應介質的共軛二烯單體可以選自丁二烯，異戊間二烯，2-乙基-1,3-丁二烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯及1,3-戊二烯或其混合物。

較佳是使用如那些構成後來的最終嵌段共聚物裡之聚(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

共軛二烯) 嵌段的相同共軛二烯。

該製備的 α , ω -二鋰引發劑之表觀分子量較佳是在 1000 至 2800 (更佳是在 1200 至 2300) 的範圍內。

使用聚苯乙烯標準校正聚合物, 經由凝膠滲透色層分析法決定該表觀分子量。

令人驚訝的發現, 該安定的烴溶劑可溶 α , ω -二鋰引發劑可以經由添加少量共軛二烯單體與相對於單鋰化合物的量之特定量的單官能三級胺而得到, 於後來使用該引發劑製備最終嵌段共聚物(發現乙烯基含量最多 10%) 時, 該單官能三級胺被認為能夠以可接受的最小程度, 影響該二烯聚合作用的立體化學。

使用來製備本發明的雙引發劑之單官能胺的適合範例有三烷基胺(其中該烷基含 1 個至 5 個碳原子, 並且較佳是 2 個至 4 個碳原子), 三芳基胺或三(芳烷基)胺。最佳是使用三乙胺。

人們將會察覺, 本發明的另一方面係由該反應產物溶液所形成, 其包含將根據該前文所詳述的方法所得到的安定 α , ω -二鋰引發劑溶解在烴溶劑裡, 因而或視需使用該前文指定的烴溶劑(類)稀釋以達到所欲濃度的已製備之 α , ω -二鋰, 將已經視需要添加一種或多種單體的該 α , ω -二鋰加入該最終所欲嵌段共聚物裡。

本發明的更另一方面係藉使用前文所指定的 α , ω -二鋰引發劑溶液, 經由陰離子性聚合作用製備衍生自單乙烯基芳香族單體, 共軛二烯及視需要額外的極性乙烯基

五、發明說明(9)

單體(其具有窄分子量分佈($M_w/M_n \leq 1.20$)及相當低乙烯基含量($\leq 10\%$)的主要是聚(共軛二烯)嵌段之所欲混合)的對稱嵌段共聚物之方法所形成。

更特別的是,本發明係提供一種製備由單乙烯基芳香族單體,共軛二烯及視需要分別是該結構ABA, ABCBA, CBC, ACBCA或CABAC的極性乙烯基單體所組成的直線嵌段共聚物的方法,其中A表示主要是聚(單乙烯基芳香族)嵌段,B表示主要是聚(共軛二烯)嵌段,C表示主要是聚(極性乙烯基)嵌段。

同時,本發明也係關於一種方法,其包含:

- (1)裝填如前文所指定的主要是共軛二烯單體至 α, ω -二鋰引發劑於前文所指定的烴溶劑裡,使本質上完全聚合作用能發生;其後
- (2)視需要添加一種醚以促進交越(cross-over),在導入封端劑之後,裝填主要是單乙烯基芳香族單體或主要是極性乙烯基單體,添加醚,並且使本質上完全聚合作用發生;而且視需要
- (3)導入一種試劑以便該活聚合物之封端劑的導入,並且導入一種醚,裝填主要是極性乙烯基單體,使其本質上完全的聚合作用發生。

本專利說明書所使用的名詞“主要是共軛二烯”,“主要是共軛二烯”及“主要是極性乙烯基化合物”意指該標示單體可以實質上是純的,或較小程度的與結構上相關的單體或結構上不同的單體(較佳是相同的共聚用單體)混

五、發明說明 (10)

合，其發生在其它嵌段片段，亦即以低於15莫耳%的該嵌段之總單體（較佳是低於5莫耳%）量。

構成該嵌段A的單體混合物之適合範例為苯乙烯及較少量選自包括 α -甲基苯乙烯，對-乙烯基甲苯，間-乙烯基甲苯，鄰-乙烯基甲苯，4-乙基苯乙烯，3-乙基苯乙烯，2-乙基苯乙烯，4-第三·丁基苯乙烯，2,4-二甲基苯乙烯，2或4-乙烯基吡啶丁二烯，異戊間二烯，2-乙基-1,3-丁二烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯及1,3-戊二烯或其混合物的單體之混合物。

構成嵌段B的單體混合物之適合範例為異戊間二烯或丁二烯及較少量選自苯乙烯， α -甲基苯乙烯，對-乙烯基甲苯，間-乙烯基甲苯，鄰-乙烯基甲苯，4-乙基苯乙烯，3-乙基苯乙烯，2-乙基苯乙烯，4-第三·丁基苯乙烯，2,4-二甲基苯乙烯，丁二烯或異戊間二烯，2-乙基-1,3-丁二烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯^及1,3-戊二烯或其混合物之單體之混合物。

較佳是，該嵌段A的構成單體是大量的苯乙烯與小量的前文所指定的結構一相關之單體（較佳是 α -甲基苯乙烯）的混合物，而該嵌段B的構成單體係選自丁二烯，異戊間二烯及其混合物。

構成視需要選用的嵌段C之單體混合物之適合範例是選自丙烯酸或甲基丙烯酸的低碳烷基（ C_1-C_4 ）酯類（如丙烯酸第三丁酯，甲基丙烯酸第三丁酯，丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯）或順-丁烯二酸，反-丁烯二酸，2-亞甲

五、發明說明 (11)

基丁二酸，順-4-環己烯-1,2-二羧酸的酯類或酐類或其混合物，2-或4-乙烯基吡啶的主要組份與選自苯乙烯， α -甲基苯乙烯，對-乙烯基甲苯，間-乙烯基甲苯，鄰-乙烯基甲苯，4-乙基苯乙烯，3-乙基苯乙烯，2-乙基苯乙烯，4-第三-丁基苯乙烯，2,4-二甲基苯乙烯，丁二烯或異戊間二烯，2-乙基-1,3-丁二烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯，1,3-戊二烯或其混合物之少量組份的混合物。

最佳是該嵌段 A, B, C 由一種實質上純的單體所構成。

交越醚類的適合範例為 THF，二氧陸園，二乙氧基丙烷，乙二醇二甲醚，二乙二醇二甲醚及諸如此類。最佳是二乙氧基丙烷。

人們將會察覺，根據較佳方法具體實例，雖然用來做 α ， ω -二鋰引發劑的初製備之主要溶解及於實際嵌段共聚物合作用時所使用的主要溶劑皆相信，但是並非嚴格需要。

使用來做為該極性乙烯基單體的聚合作用之輔助溶劑的醚類之適合範例有二乙醚，THF，第三-丁基甲醚，二異丙醚及諸如此類。

本發明的更進一步方面係藉由前文所指定的方法所得到的嵌段共聚物所形成，並且以窄分子量分佈 ($M_w/M_n \leq 1.20$ ，並且較具是 ≤ 1.10) 與相當低乙烯基含量的主要是聚(共軛二烯)嵌段 ($\leq 10\%$) 之混合為其特徵。

根據本發明的較佳嵌段^共聚物是衍生自苯乙烯，丁二烯或

五、發明說明 (12)

異戊間二烯及 / 或丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯 (在該烷基裡含 1 個至 6 個，較佳是含 1 個至 4 個碳原子) 或 4- 乙烯基吡啶分別做為純嵌段取代基的直線三嵌段或五嵌段共聚物。

本發明由下述範例說明，然而，對這些特定具體實例而言，本發明的範圍並沒有任何限制。

範例 1BuLi 與 1, 3-二異丙烯基苯的反應程序 A

添加 0.65 克 (6.4 毫莫耳) 三乙胺至含 80 毫升無水環己烷之攪拌容器裡。接著，於室溫添加 6.3 毫莫耳的第二-BuLi (在己烷裡，12 重量 % 溶液 3.6 克) 及 0.48 克 (3 毫莫耳) 的 1, 3-二異丙烯基苯。於室溫持續該反應 35 分鐘，導致暗紅色溶液。

程序 B

添加 0.61 克 (6 毫莫耳) 三乙胺至含 200 毫升無水環己烷之攪拌容器裡。接著，於 0°C 添加 6 毫莫耳的第三-BuLi (在乙烷裡，1.2 毫莫耳溶液 5 毫升) 及 0.48 克 (3 毫莫耳) 的 1, 3-二異丙烯基苯。持續該反應一小時。

範例 2 α ， ω -二鋰聚丁二烯之製備程序 A

五、發明說明 (13)

於0°C添加4.6克丁二烯至經由範例1的程序A所得之溶液裡。該暗紅色快速的變成淺橘色，並且於室溫攪拌一晚之後，變成淡黃色。使用該溶液做為聚合作用實驗之原料，使其具有0.25莫耳的 α ， ω -二鋰聚丁二烯濃度(MW=1350)。

程序B

於0°C添加5.8克丁二烯至經由範例1的程序B所得之溶液裡。該暗紅色快速變成淺橘色，並且在攪拌一晚之後，變成淡黃色。使用該溶液做為聚合作用實驗之原料，使具有0.015莫耳的 α ， ω -二鋰聚丁二烯濃度(MW=2100)。

範例3

使用二乙氧基丙烷做為苯乙烯聚合作用之交越的促進劑之具 α ， ω -二鋰聚丁二烯A的SBS嵌段共聚物之合成

添加數滴 α ， ω -二鋰聚丁二烯A至裝置有250毫升的無水環己烷之聚合作用瓶裡，以滴定該溶液。其後，於室溫裝填11.2克丁二烯及6毫升的溶液A(含0.15毫莫耳雙引發劑)至該反應器裡。於60°C進行聚合作用2小時。取出試樣A以便分析。該聚丁二烯具有以下特徵：最高MW 78000克/莫耳， $M_w/M_n=1.18$ 及9.2%的乙烯基含量。然後添加25微升(100 ppm)二乙氧基丙烷及5.4克苯乙烯至該瓶式反應器裡，於60°C持續聚合作用30分鐘。添加1毫升乙醇至該溶液裡，以終止該聚合作用。使用抗氧化

五、發明說明 (14)

劑使該回收的三嵌段共聚物安定化，並且具有以下特徵：
最高MW 97000克/莫耳， $M_w/M_n=1.19$ 。試樣A易受到
臭氧分析以使PS具最高MW 20000克/莫耳。

範例 4-5

根據範例3的程序，製備具有如表I所示的特徵之兩種
其它SBS三嵌段共聚物。

試樣	聚丁二烯 MW	聚苯乙烯 ^a MW	M_w/M_n	乙烯基%	聚苯乙烯 (臭氧分析)
4	84000	15000	1.19	9.2	16000
5	81000	21000	1.21	9.2	21500

^a 從GPC及¹H NMR計算(假定是三嵌段結構)。

範例 6

使用二乙氧基丙烷做為苯乙烯聚合作用之交越的促進劑之
具 α ， ω -二鋰聚丁二烯的SIS嵌段共聚物之合成

添加數滴 α ， ω -二鋰聚丁二烯A至裝填有250毫升無水
環己烷之聚合作用瓶內，以滴定該溶液。其後，於室溫
裝填14.7克聚異戊間二烯及6毫升溶液A(含0.15毫莫
耳雙引發劑)至該反應器裡。於60℃進行聚合作用90分
鐘。取出試樣A以便分析。該聚異戊間二烯具有以下特徵
：最高MW114000克/莫耳， $M_w/M_n=1.17$ ，其中3,4異

五、發明說明 (15)

構物含量為4.6%。然後，添加25微升(100ppm)二乙氧基丙烷及3.4克苯乙烯至該瓶內，並且於60℃持續聚合作用30分鐘。添加1毫升乙醇至該溶液裡，以終止該聚合作用。使用抗氧化劑使該回收的三嵌段共聚物安定化，並且具有以下特徵：最高MW133000克/莫耳， $M_w/M_n=1.25$ 。試樣A易受到臭氧分析以使PS具最高MW12000克/莫耳。

範例7

使用THF做為苯乙烯聚合作用之交越的促進劑之具有 α ， ω -二鋰聚丁二烯B之SBS嵌段共聚物的合成

添加數滴 α ， ω -二鋰聚丁二烯B至裝填有1升無水環己烷之反應器內，以滴定該溶液。其後，於室溫，裝填30克丁二烯及40毫升溶液B(含0.6毫莫耳雙引發劑)至該反應器裡。使溫度上升至40℃，於40℃，持續聚合作用10小時。取出試樣A以便分析。該聚丁二烯具有以下特徵：最高MW51000克/莫耳， $M_w/M_n=1.06$ 及15%的乙烯基含量。然後，添加50微升的無水THF及20克苯乙烯至該反應器裡，並且於40℃，持續聚合作用2小時。添加1毫升甲醇至該溶液裡以終止該聚合作用。使用抗氧化劑使該回收的三嵌段共聚物安定化，並且具有以下特徵：最高MW89000克/莫耳， $M_w/M_n=1.07$ 。

溶劑塑膜(solvent-casted)的共聚物具有30.5兆帕的抗張強度及1500%的斷裂伸長率。

五、發明說明 (16)

範例 8

不使用促進劑以做苯乙烯聚合作用的交越之具有 α , ω - 二鋰聚丁二烯之SBS嵌段共聚物之合成

添加數滴 α , ω - 二鋰聚丁二烯A至裝填有250毫升無水環己烷之聚合作用瓶裡，以滴定該溶液。其後，於室溫，裝填8.6克丁二烯及6.8毫升溶液A(含0.17毫莫耳雙引發劑)至該反應器內。於60°C進行該聚合作用2小時。取出試樣A以便分析。該聚丁二烯具有以下特徵：最高MW52000克/莫耳， $M_w/M_n=1.24$ 及8.5%之乙烯基含量。然後添加5.5克苯乙烯至該瓶反應器裡，並且於60°C持續聚合作用45分鐘。添加1毫升乙醇至該溶液裡，以終止該聚合作用。使用抗氧化劑使該回收的三嵌段共聚物安定化，並且具有以下特徵：最高MW90000克/莫耳， $M_w/M_n=1.19$ 。試樣A易受到臭氧分析以使PS具有最高MW21500克/莫耳。

比較範例範例 9-12

該第二-BuLi/1,3-DIB加合物之無效性

根據範例1的程序A製備第二-BuLi與1,3-二異丙烯基苯之加合物。使用該所得溶液，如表II所示，已經進行數次聚合作用。

五、發明說明 (17)

試樣	聚丁二烯 MW	聚苯乙烯 ^a MW	M_w/M_n	抗張強度 (兆帕)	延伸 (%)	聚苯乙烯 (臭氣分析)
9	10000	18000	1.30	太弱	-	40000
10	20000	18000	1.30	太弱	-	45000
11	55000	25000	1.25	太弱	-	45000
12	70000	13000	1.20	0.6	200	30000

^a從GPC及¹H NMR算出(假定是三嵌段結構)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 適用於產業之雙官能陰離子性聚合作用
引發劑之製法及其用途)

一種製備效率高的工業用有機鋰雙引發劑之方法，其包括以相對於單-有機鋰引發劑之莫耳比從0.5至2之單官能性三級胺存在下，於溫度在-20至60°C的範圍內，在非極性烴溶劑中，使二當量單-有機鋰引發劑與當量1,3-二異丙烯基苯反應，繼而，於溫度從0至30°C的範圍內，添加少量共軛二烯單體至該反應混合物，以形成具有表觀分子量從1000至3000範圍之 α, ω -二鋰聚(共軛二烯)之溶液，反應產物溶液包含該安定的 α, ω -二鋰引發劑，以及使用該 α, ω -二鋰引發劑製備對稱嵌段共聚物的方法。

英文發明摘要 (發明之名稱: PROCESS FOR THE PREPARATION OF INDUSTRIALLY
APPLICABLE DIFUNCTIONAL ANIONIC POLYMERIZATION
INITIATORS AND THEIR USE)

Process for the preparation of an efficient industrial organolithium diinitiator, comprising the reaction of two equivalents mono-organolithium initiator with one equivalent of 1,3-diisopropenyl benzene at a temperature in the range of from -20 to 60 °C, in an apolar hydrocarbon solvent, and in the presence of a monofunctional tertiary amine in a molar ratio relative to mono-organolithium initiator from 0.5 to 2, followed by addition to the reaction mixture of a small amount of conjugated diene monomer, at a temperature in the range of from 0 to 30 °C, to form a solution of an α, ω -dilithio poly(conjugated diene), having an apparent molecular weight in the range of from 1000 to 3000; reaction product solution comprising said stable α, ω -dilithio initiator and process for the preparation of symmetrical block copolymers using said α, ω -dilithio initiator.

86年7月
六修申請專利範圍
補充

公告本

1. 一種製備衍生自單乙烯基芳族單體、共軛二烯及視需要額外添加的極性乙烯基單體之對稱嵌段共聚物之方法，該共聚物具有狹窄分子量分佈 ($M_w/M_n \leq 1.20$) 與相當低乙烯基含量 ($\leq 10\%$) 的主要是聚(共軛二烯)嵌段之所需組合，該方法包含：

(1) 將主要是至多含10個碳原子之共軛二烯單體添加至環己烷或環戊烷溶劑中之 α ， ω -二鋰引發劑，並且使實質上完全聚合作用能發生；其後

(2a) 添加醚以促進交越(cross-over)，並添加主要是單乙烯基芳族之單體，使實質上完全聚合作用能發生，並在加入作為交越劑之醚以後，視需要加入用以封端該具活性之聚合物之試劑，並添加主要是極性乙烯基之單體，而使實質上完全聚合作用能發生；或

(2b) 於加入封端劑及醚後，添加主要是極性乙烯基之單體，而使實質上完全聚合作用能發生；

其中 α ， ω -二鋰引發劑之製備方法為：在相對於第二丁基鋰或第三丁基鋰引發劑之莫耳比從0.5至2之烷基含1至5個碳原子之三烷基胺存在下，於-20至60°C之溫度範圍內，在選自環己烷及環戊烷、彼等之混合物及含5至8個碳原子之正烷類與該環烷類之混合物之溶劑中，使二當量第二丁基鋰或第三丁基鋰引發劑與一當量1,3-二異丙烯基苯反應，繼而於0至30°C之溫度範圍內，添加少量至多含10個碳原子之共軛二烯單體至

六、申請專利範圍

- 該反應混合物，而形成具有視分子量從1000至3000範圍之 α ， ω -二鋰聚（共軛二烯）溶液。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於該 α ， ω -二鋰引發劑之製備中，係使用相對於第二丁基鋰或第三丁基鋰引發劑之莫耳比從1.0至1.5之胺。
 3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於該 α ， ω -二鋰引發劑之製備中，係使用三乙胺。
 4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於該 α ， ω -二鋰引發劑之製備中，1,3-二異丙烯基苯與該第二丁基鋰或第三丁基鋰引發劑反應期間之反應溫度係在0至30°C之範圍內。
 5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該 α ， ω -二鋰引發劑之視分子量係在1000至2800之範圍內。
 6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該 α ， ω -二鋰引發劑之視分子量係在1200至2300之範圍內。
 7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於該 α ， ω -二鋰引發劑之製備中，該共軛二烯單體係於0°C下加入該反應混合物中。
 8. 根據申請專利範圍第1或7項之方法，其中於該 α ， ω -二鋰引發劑之製備中，該共軛二烯單體為丁二烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

表