



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201718672 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：105119787 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 23 日

(51) Int. Cl. : C08F136/06 (2006.01) C08F297/04 (2006.01)  
 C08F236/10 (2006.01) C09J147/00 (2006.01)  
 C09J153/02 (2006.01) C09J109/06 (2006.01)

(30) 優先權：2015/06/23 美國 62/183,500

(71) 申請人：芬娜工業技術股份有限公司 (美國) FINA TECHNOLOGY, INC. (US)  
 美國

(72) 發明人：普雷斯卡 亞歷山大 PLESKA, ALEXANDER (CZ)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：37 項 圖式數：1 共 47 頁

(54) 名稱

二鋰引發劑

DILITHIUM INITIATORS

(57) 摘要

本文揭示自高分子量二烯( $C \geq 6$ )製備之高活性二鋰引發劑及用於製備此等化合物之方法。此等二鋰引發劑產生對聚合物微結構之較大控制，且提供具有低乙烯基合併之適用聚合物及寡聚物。

Disclosed herein are highly active dilithio initiators prepared from high molecular weight dienes ( $C \geq 6$ ) and methods for the preparation of such compounds. These dilithio initiators result in greater control over polymer microstructure and provide useful polymers and oligomers with low vinyl incorporation.

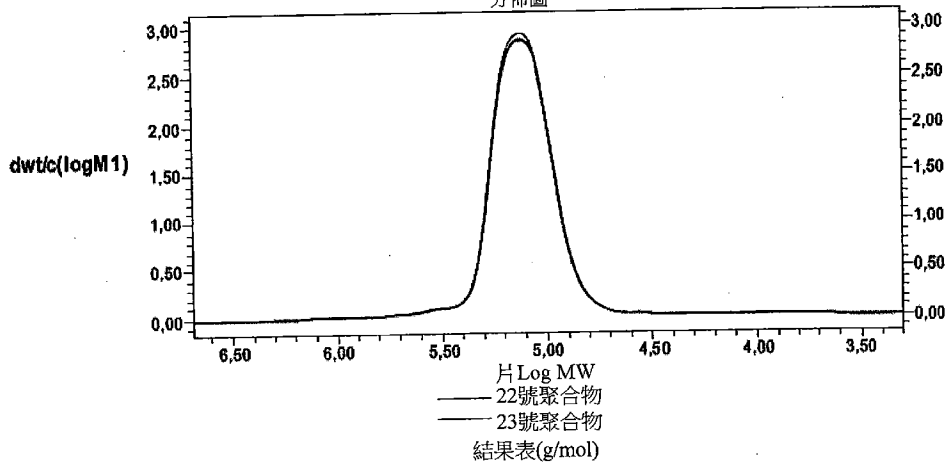
指定代表圖：

## \*\*\*\*\* GPC報告 \*\*\*\*\*

儀器類型：Waters Discovery  
 偵測器：RI 410, PAD 996  
 流量：1 ml/min  
 校準：通用，使用窄MW聚苯乙烯；使用4階多項式回歸擬合之資料

管柱：styragel HR4E+HR5E  
 溶劑：四氫呋喃  
 管柱溫度：35°C

分佈圖

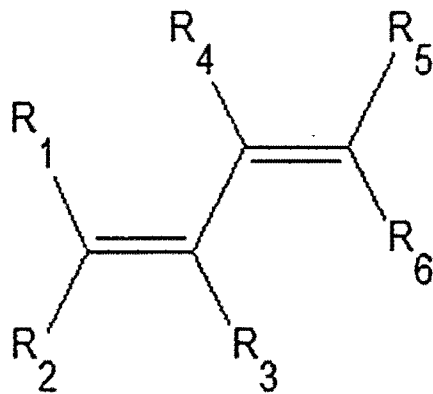


結果表(g/mol)

樣本名稱	Mn	Mw	Mv	Mz	Mz+1	聚合度分佈性
22號聚合物	108888	139983	135344	207430	664851	1,285
23號聚合物	118271	134642	132292	152633	181643	1,138

圖1

特徵化學式：



201718672

## 發明摘要

※ 申請案號： 105119787

※ 申請日： 105.6.23

※IPC 分類：

C08F136/06(2006.01)  
C08F297/04(2006.01)  
C08F236/10(2006.01)  
C09J147/00(2006.01)  
C09J153/02(2006.01)  
C09J109/06(2006.01)

## 【發明名稱】

二鋰引發劑

DILITHIUM INITIATORS

## 【中文】

● 本文揭示自高分子量二烯( $C \geq 6$ )製備之高活性二鋰引發劑及用於製備此等化合物之方法。此等二鋰引發劑產生對聚合物微結構之較大控制，且提供具有低乙烯基合併之適用聚合物及寡聚物。

## 【英文】

Disclosed herein are highly active dilithio initiators prepared from high molecular weight dienes ( $C \geq 6$ ) and methods for the preparation of such compounds. These dilithio initiators result in greater control over polymer microstructure and provide useful polymers and oligomers with low vinyl incorporation.

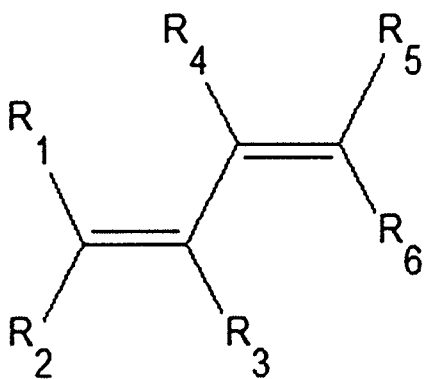
**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



I

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

二鋰引發劑

DILITHIUM INITIATORS

## 交叉參考

本申請案主張2015年6月23日申請之美國臨時申請案第62/183,500號之權益，該臨時申請案之全部內容在此以引用之方式併入。

## 【先前技術】

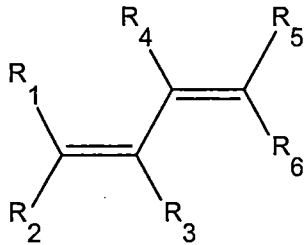
商業二鋰引發劑係自鋰及具有 $C \leq 5$ 之較低分子量二烯(通常為諸如丁二烯的 $C_4$ 單體)產生。由於二鋰引發劑在烴溶劑中通常具有有限溶解度，故需要具有其他改質劑之極性溶劑以提高用於聚合之引發劑的溶解度及功效。此等二鋰引發劑在商業上用以產生低分子量陰離子寡聚物、高分子量彈性體(兩者通常皆來自二烯及乙烯基芳族單體)及苯乙烯-二烯-苯乙烯嵌段三共聚物。然而，對用於二鋰引發劑合成及應用之極性溶劑的需求極大地限制對二烯單體合併之微結構的控制，從而得到具有高乙烯基合併的產物。較高乙烯基合併導致進一步限制寡聚物及聚合物之應用的高玻璃轉變溫度( $T_g$ )。因此，需要開發具有低乙烯基合併之寡聚物及聚合物。

一種此類方法為開發比自非極性溶劑中之 $C \leq 5$ 二烯衍生之習知二鋰引發劑更易溶的活性二鋰引發劑。本文描述自高分子量二烯( $C \geq 6$ )衍生之高度活性二鋰引發劑，其中大多數碳計數在附掛鏈中。高分子量二烯( $C \geq 6$ )之使用允許在溶解度所需之極性溶劑顯著減少的情況下製備高度活性二鋰引發劑。因此，此等高度活性二鋰引發劑產生對聚合物微結構的較大控制且產生具有低乙烯基合併的適用聚合物及寡

聚物。

### 【發明內容】

本文提供包含鋰、溶劑或溶劑混合物，及由下式I表示之化合物的組合物：

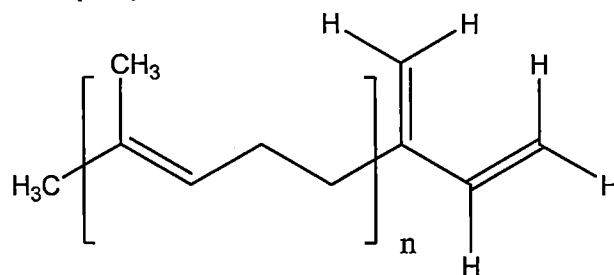


I。

在一些實施例中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及R<sub>3</sub>為氫；R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及R<sub>6</sub>獨立地為氫或含有一至三十個碳原子之烷基；且經組合R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及R<sub>6</sub>中之碳原子之數目等於或高於六。

在一些實施例中，組合物進一步包含觸媒。在一些實施例中，溶劑為非極性烴溶劑。在一些實施例中，溶劑混合物為非極性烴溶劑與極性溶劑之摻合物。在一些實施例中，極性溶劑之量為約0.5重量%至約5重量%。在一些實施例中，鋰為鋰金屬。在一些實施例中，觸媒為萘。在一些實施例中，觸媒進一步包含醇化鋰 (lithium alcoholate)。在一些實施例中，醇化鋰為2-丁醇鋰。

在一些實施例中，式I為：

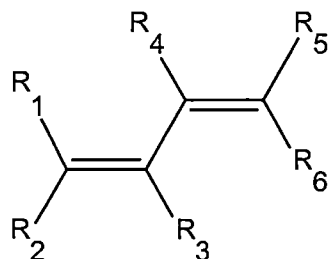


且n為1或2。

在一些實施例中，式I為β-茵綠烯 (farnesene)。在一些實施例中，式I為β-月桂烯。

本文亦提供用於製備聚合物之方法，該方法包含：a)製備引發劑

溶液，其包含：鋰、溶劑或溶劑混合物，及由下式I表示之化合物：

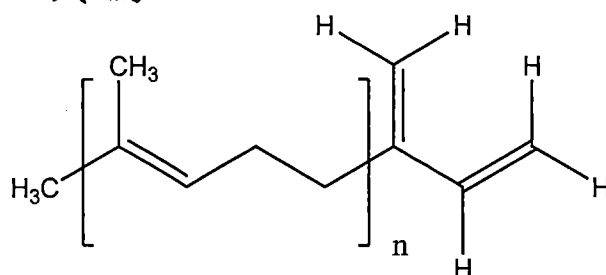


I

其中 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 為氫； $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 獨立地為氫或含有一至三十個碳原子之烷基；且經組合 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 中之碳原子之數目等於或高於六；b)在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使(a)之引發劑溶液與烯烴單體接觸，以形成增長聚合物鏈；及c)藉由使(b)之增長聚合物鏈與淬滅劑(quenching agent)接觸而終止。

在一些實施例中，組合物進一步包含觸媒。在一些實施例中，溶劑為非極性烴溶劑。在一些實施例中，溶劑混合物為非極性烴溶劑與極性溶劑之摻合物。在一些實施例中，極性溶劑之量為約0.5重量%至約5重量%。在一些實施例中，鋰為鋰金屬。在一些實施例中，觸媒為萘。在一些實施例中，觸媒進一步包含醇化鋰。在一些實施例中，醇化鋰為2-丁醇鋰。在一些實施例中，乙烯基引位添加劑包含螯合胺或醚。

在一些實施例中，式I為：



且 $n$ 為1或2。

在一些實施例中，式I為 $\beta$ -菌綠烯。在一些實施例中，式I為 $\beta$ -月桂烯。

在一些實施例中，烯烴單體包含二烯及乙烯基芳族物中之至少一

者。在一些實施例中，二烯為丁二烯，且乙烯基芳族物為苯乙烯。在一些實施例中，淬滅劑為聚氧化丙烯。在一些實施例中，淬滅劑為質子源。

亦揭示自本文所揭示之方法衍生的聚合物。在一些實施例中，乙烯基含量低於20%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約20%。本文亦提供自本文所揭示之聚合物產生之經改造橡膠產品。本文亦提供自本文所揭示之聚合物產生之熱塑性烯烴。在一些實施例中，經改造橡膠產品為輪胎、動力轉移帶、傳送帶、軟管、密封件、墊圈或片狀橡膠產品。本文亦提供自本文所揭示之聚合物產生之黏著劑。在一些實施例中，黏著劑為熱熔黏著劑、結構黏著劑、彈性薄膜或壓敏黏著劑。

#### 以引用之方式併入

本說明書中所提及之所有公開案、專利及專利申請案均以引用之方式併入本文中，其引用的程度如各單獨的公開案、專利或專利申請經特定及單獨地指示以引用的方式併入一般。

#### 【圖式簡單說明】

本發明之新穎特徵詳細闡述於隨附申請專利範圍中。將參考闡述利用本發明原理的說明性實施例及其隨附圖式的以下詳細描述來獲得對本發明之特徵及優勢的較好理解：

圖1展示22號聚合物及23號聚合物的凝膠滲透層析圖。

#### 【實施方式】

陰離子聚合之雙官能引發劑使得能夠在線性聚合物鏈之兩個末端上製備具有反應性C-Li基的「活性」聚合物。藉由使用末端C-Li基之反應性，可製備多種遠螯聚合物。端羥基遠螯聚合物係自環氧乙烷或環氧丙烷之加成反應製備；端羧基遠螯聚合物來自二氧化碳之加成；或無官能基之聚合物係自水解製備。丁二烯之技術上至關重要的

液體聚合物係自此等方法產生。另外，雙官能引發劑亦用於製備嵌段共聚物，例如，具有熱塑性彈性體性質的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物。

商用雙官能引發劑通常係基於藉由鋰陰離子穩定之碳陰離子。此等極性二鋰引發劑高度關聯且在標準烴溶劑中展現有限溶解度或未展現溶解度。極性溶劑，通常為醚，係用於二鋰引發劑之生產及儲存中，且亦用作所引起之聚合之反應介質。路易斯鹼或烷氧化鋰之添加可改良系統，但類似於醚，係以微結構控制為代價的。烴介質中之二鋰引發劑的溶解度不足限制二鋰引發劑在商業聚合物生產中之應用。已報告可溶二鋰引發劑，但係基於芳族前驅體之丁基鋰加成物且具有劣勢。儘管為可溶的，但引發劑物質在溶液中高度聚集且緩慢引發，此導致廣泛或多峰分子量分佈、副反應，及>2官能度的可能性。

雙官能引發劑通常自鋰與丁二烯、異戊二烯、二甲基丁二烯、苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯之反應製備(Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, E. Müller Ed. Band 13/I, Georg Thieme 1970; H. L. Hsieh, R.P. Quirk, Anionic polymerization - principles and practical applications, Marcel Dekker 1996)。Ziegler很可能為描述此反應的第一人(K. Ziegler, L. Jakob, Ann. 511, 45 (1934))。已公佈對該反應的各種修改(例如，美國專利第3157604號)。對於此等方法，自丁二烯及異戊二烯衍生之鋰基引發劑尤其適用於陰離子聚合，係因為該等鋰基引發劑提供具有低含量乙烯微結構的聚合物。然而，製備此類引發劑要求存在強溶劑化醚，諸如四氫呋喃，其在後續聚合中帶來聚二烯中的非所需高乙烯基含量。因此，近期已作努力以調整反應介質之溶劑化能力，以便將後續聚合中之乙烯基形成減至最少。

本文描述用於製備自高分子量二烯( $C \geq 6$ )製備之高度活性二鋰引發劑之方法。當與自低分子二烯(諸如，丁二烯及異戊二烯)製備之二

鋰引發劑相比較時，高分子量二烯( $C \geq 6$ )之使用允許在溶解度所需之極性溶劑顯著減少的情況下製備此類高度活性二鋰引發劑。因此，本申請之活性二鋰引發劑產生對聚合物微結構之較大控制且提供具有低乙烯基合併的聚合物及寡聚物。

## 定義

如本文所使用，術語「約」係與術語「大致地」同義地使用。說明性地，使用關於量之術語「約」指示略超出所引用之值的值，例如，加上或減去0.1%至10%。

如本文所使用，術語「包含」、「包括」、「諸如」及「例如(for example)」(或「例如(e.g.)」)以其開放性、非限制性意義予以使用。

「烷基」基團係指脂族烴基。烷基為分支鏈或直鏈。在一些實施例中，除非另有規定，否則「烷基」基團具有1至6個碳原子，亦即， $C_1$ - $C_6$ 烷基，在一些實施例中，除非另有規定，否則「烷基」基團具有1至10個碳原子，亦即 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基。每當其在本文中出現時，諸如「1至10」之數值範圍係指在給定範圍中之每一整數；例如，「1至10個碳原子」意謂烷基由1個碳原子、2個碳原子、3個碳原子等(至多並包括10個碳原子)組成，但當前定義亦涵蓋術語「烷基」之存在，其中未指定數值範圍。在一些實施例中，烷基為 $C_1$ - $C_6$ 烷基。在一個態樣中，烷基為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基。典型烷基包括但決不限於：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基或己基。

如本文所使用，術語「wt%」係指給定組分在組合物或反應混合物中之重量百分比。如本文所使用，與「重量%」同義。

## 二鋰引發劑

在陰離子「活性」聚合中使用雙官能引發劑以產生定義明確的二烯基寡聚物及具有含活性位點之兩個鏈端的聚合物。藉由在兩個鏈

端處維持活性陰離子位點，存在使鏈端與反應性添加劑進一步反應以產生近定量雙官能產物的可能性。丁二烯、異戊二烯、二甲基丁二烯、苯乙烯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯為通常用於製備二鋰引發劑的二烯。然而，由於鋰在極性介質中失去提供高1,4-聚二烯微結構之獨特能力，針對極性溶劑之形成及用途採用高濃度極性溶劑之必要性限制其對於二烯聚合之效用。因此，需要發現烴溶的雙官能有機鋰引發劑，其引發苯乙烯與二烯單體之聚合，以比聚合速率更快或與聚合速率相當之速率形成單峰 $\alpha,\omega$ -二陰離子聚合物(亦即，形成窄分子量分佈聚合物)。

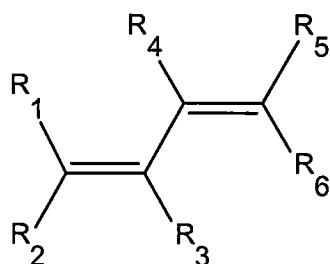
已在科學文獻中報告至烴溶二鋰引發劑的兩個一般途徑。第一途徑依賴於自由基陰離子之偶合。作為實例，Morton等人公佈在含苯甲醚烴溶劑中存在鋰之精細分散的情況下之1,1-二苯乙烯(DPE)二聚體的合成(Fetters, L.J., Morton, M., *Macromolecules* 1969, 2, 453及美國專利第3,848,008號)。此方法允許使用1,1-二苯乙烯或具有低溶劑化溶劑(諸如三乙胺或苯甲醚及三乙胺或苯甲醚與烴之混合物)的內部雙鍵共軛二烯，而對二烯聚合物之乙烯微結構具有最小影響。至烴溶二鋰引發劑之第二途徑依賴於芳族二乙烯基前驅體與兩莫耳丁基鋰的反應。由於有機鋰鏈端主要作為相關聯的缺電子物質(諸如，二聚體、四聚體及六聚體)而存在於烴溶液中的趨勢，試圖在烴溶液中製備二鋰引發劑已導致不溶性三維關聯物質的形成。此等沈澱物並非有效引發劑，係因為其與單體之不均相引發反應傾向於最多引起較寬分子量分佈( $M_w/M_n > 1.1$ )。已在對烴溶二鋰引發劑的搜尋中採用之策略大體利用此等雙官能引發劑之可溶類似物。溶解此等引發劑之另一方法為使用接種技術，藉由該接種技術添加二烯單體以形成烴溶寡聚二鋰引發物質。一般而言，此等方法中無一者已提供簡單、穩定、可再現的烴溶二鋰引發劑。前驅體應具有位阻或低上限溫度，以便避免金

屬化作用與均聚合作用之間的競爭。已提出將1,3-二乙烯苯、1,3-雙(1-苯基乙烯基)苯(MDDPE)及1,3-二異丙烯基苯(DIPB)作為潛在前驅體(Long, T. E.等人, *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **1989**, 27, 4001; Lutz, P. E. Franta及P. Rempp, *C. R. Acad. Sci. Ser.C* **1976**, 283,123; 及 Beinert, G. P. Lutz, E. Franta及P. Rempp, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 551)。

本文中所描述之二鋰引發劑將較高分子量二烯( $C \geq 6$ )用於陰離子聚合。此舉藉由降低在引發劑之產生中對極性溶劑之需求而產生對聚合物微結構之較大控制。此外，本文中所描述之烴溶二鋰引發劑係穩定且可再現的。

### 組合物

本文提供包含鋰、溶劑或溶劑混合物及由下式I表示之化合物的組合物：



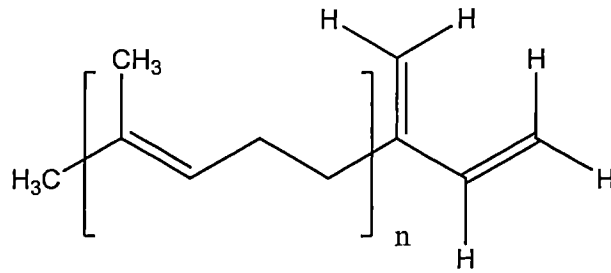
(I)。

在一些實施例中， $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 為氫； $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 獨立地為氫或含有一至三十個碳原子的烷基；且經組合 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 中之碳原子之數目等於或高於六。

### 二烯

適用於二鋰引發劑合成之化合物包括共軛二烯。

在一些實施例中，式I為



且n為1或2。

在一些實施例中，式I為菌綠烯。在一些實施例中，式I為月桂烯。在一些實施例中，式I為β-菌綠烯。在一些實施例中，式I為β-月桂烯。

在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約30 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約25 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約20 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約15 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約10 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約5 wt%。

#### 用於引發劑形成之溶劑及/或溶劑混合物

在一些實施例中，溶劑為非極性烴溶劑。合適之非極性溶劑包括(但不限於)：甲苯、苯、二甲苯、己烷、庚烷及環己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為甲苯、苯、二甲苯、己烷、庚烷或環己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為甲苯。在一些實施例中，非極性烴溶劑為苯。在一些實施例中，非極性烴溶劑為環己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為二甲苯。在一些實施例中，非極性烴溶劑為己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為庚烷。

在一些實施例中，溶劑混合物為非極性烴溶劑與極性溶劑的摻合物。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約0.5 wt%至約100 wt%。在一些實施例中，極性溶劑以小於5 wt%之量存在。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約0.5 wt%、約1 wt%、約2 wt%、約3

wt%、約4 wt%、約5 wt%、約6 wt%、約7 wt%、約8 wt%、約9 wt%或約10 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約0.5 wt%至約5 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約0.5 wt%至約10 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約1 wt%至約5 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約2 wt%至約3 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約5 wt%。

在一些實施例中，極性溶劑為加速並改進引發劑形成之溶劑。但合適之實例不限於包括醚及胺。醚之實例包括(但不限於)：二甲醚、二乙醚、甲基異丙基醚、甲基第三丁基醚(MTBE)、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二噁烷及四氫呋喃。醚之額外實例包括甲醚及乙醚。胺之實例包括(但不限於)三甲胺、三乙胺、及丁二胺。胺之額外實例包括甲胺及乙胺。在一些實施例中，極性溶劑為醚。在一些實施例中，極性溶劑為甲基第三丁基醚(MTBE)。在一些實施例中，極性溶劑為四氫呋喃。在一些實施例中，極性溶劑為胺。在一些實施例中，極性溶劑為三乙胺。

### 鋰

在一些實施例中，鋰為鋰金屬。在一些實施例中，鋰金屬為鋰顆粒。在一些實施例中，鋰顆粒之粒度為約2 mm至約10 mm。在一些實施例中，鋰顆粒之粒度為約2 mm。在一些實施例中，鋰顆粒之粒度為約10 mm。

### 觸媒

在一些實施例中，組合物進一步包含觸媒。在一些實施例中，觸媒與鋰反應而產生在釋放觸媒以用於另一反應時將鋰轉移至二烯的加成物。在一些實施例中，適當觸媒為致能二鋰單加成物(dilithio-monoadduct) (或二鋰單二烯(dilithio-monodiene)加成物)之製備的化合物。合適之觸媒包括(但不限於)：萘、聯苯(diphenyl)、聯三苯

(terphenyl)、蒽及其他烴。在一些實施例中，觸媒為萘、烷基取代萘、聯苯、聯三苯、蒽及其他共軛芳族物。在一些實施例中，觸媒為萘。

在一些實施例中，觸媒之量為約0.05 wt%至約5 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約0.1 wt%至約0.2 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約0.5 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約1 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約2 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約3 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約4 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約5 wt%。

在一些實施例中，觸媒進一步包含醇化鋰。適當醇化鋰包括提高引發劑合成之反應速率的任何醇化鋰。合適之醇化鋰係衍生自第一及第二脂族及環脂族醇。實例包括(但不限於)：1-丙醇鋰(lithium 1-propanolate)、2-丁醇鋰(lithium 2-butanolate)、2-丙醇鋰、1-乙醇鋰及環己醇鋰(cyclohexanolate)。在一些實施例中，醇化鋰為1-丙醇鋰、2-丁醇鋰、2-丙醇鋰、1-乙醇鋰或環己醇鋰。在一些實施例中，醇化鋰物質為2-丁醇鋰。

在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約10莫耳%至約200莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約10莫耳%至約50莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約10莫耳%至約20莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約5莫耳%至約200莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約5莫耳%至約50莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約5莫耳%至約20莫耳%。

本文中所描述之二鋰引發劑可在溶劑或溶劑混合物中自式I之二烯製備。在一些情況下，溶劑為非極性溶劑，諸如甲苯或苯。在一些實施例中，溶劑混合物為非極性烴溶劑與極性溶劑的摻合物。在一些情況下，極性溶劑為醚(諸如，甲基第三丁基醚)或胺(諸如，三乙

胺)。在一些情況下，極性溶劑存在之量為約0.5 wt%至約5 wt%。在一些情況下，極性溶劑存在之量為約1 wt%至約5 wt%。在一些情況下，極性溶劑存在之量為約5 wt%，且極性溶劑為三乙胺。在一些情況下，極性溶劑存在之量為約2 wt%至約3 wt%，且極性溶劑為甲基第三丁基醚。在一些情況下，引發劑係用三乙胺自苯製備。在其他情況下，引發劑係自甲苯及低量甲基第三丁基醚製備。由於引發劑之形成與已形成之引發劑上之二烯的聚合進行競爭，用於本文所揭示之二鋰引發劑形成的反應條件將聚合反應最小化。此類反應條件包括在引發劑形成期間維持低溫及低二烯濃度。此包括根據溶解固體鋰金屬的相同速率添加二烯。在一些實施例中，用於二鋰形成之適當溫度為約-5°C至約35°C。在一些實施例中，用於二鋰形成之適當溫度為約-15°C至約35°C。在一些實施例中，用於二鋰形成之適當溫度為約-5°C至約30°C。在一些實施例中，用於二鋰形成之適當溫度為約-10°C至約30°C。在一些實施例中，用於二鋰形成之適當溫度為約-5°C至約10°C。在一些實施例中，用於二鋰形成之適當溫度為約-10°C至約10°C。在一些實施例中，用於二鋰形成之適當溫度為約-10°C至約30°C。

在一些實施例中，添加觸媒以促進二鋰引發劑合成。在一些實施例中，觸媒為萘。在一些實施例中，觸媒進一步包含醇化鋰。藉由將醇直接添加至反應混合物或(諸如)在甲苯中添加醇作為溶液而當場製備醇化鋰。

在一些情況下，在不存在觸媒(諸如萘)且將甲基第三丁基醚以極性溶劑之形式使用的情況下，每1莫耳二烯形成1莫耳C-Li有機金屬鍵，其表明引發劑之二聚體結構之存在，其可藉由GPC分析確認。與二鋰引發劑之聚合產生展現高含量之雙官能聚合物之聚合物產物。

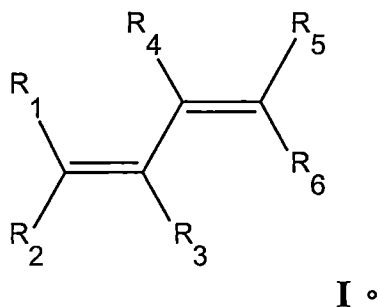
在一些情況下，其中觸媒為萘，每二烯反應鋰的莫耳比大於1，此表明單體加成物之形成。用萘製備之此等引發劑亦為可溶的且能夠

製備具有高雙官能含量的聚合物。

在一些情況下，本文中所描述的經製備引發劑可在0°C下儲存數週而無明顯的活性損失。

## 方法

本文提供用於製備聚合物之方法，該方法包含：a)製備引發劑溶液，其包含：鋰、溶劑或溶劑混合物及由下式I表示之化合物：

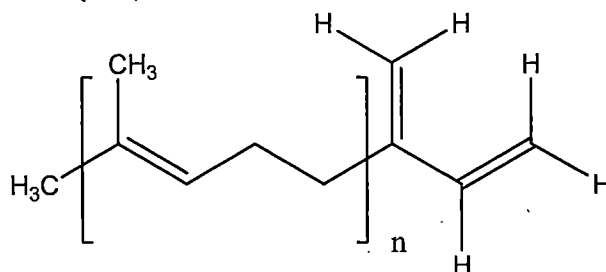


在一些實施例中， $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 為氫； $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 獨立地為氫或含有一至三十個碳原子的烷基；且經組合 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 中之碳原子之數目等於或高於六。在一些實施例中，該方法進一步包含：b)在包含乙烯基引位添加劑之聚合溶劑溶液中使(a)之引發劑溶液與烯烴單體接觸，以形成增長聚合物鏈；及c)藉由使(b)之增長聚合物鏈與淬滅劑接觸而終止。

## 二烯

適用於二鋰引發劑合成之化合物包括共軛二烯。

在一些實施例中，式I為



且n為1或2。

在一些實施例中，式I為茵綠烯。在一些實施例中，式I為月桂

烯。在一些實施例中，式I為 $\beta$ -茵綠烯。在一些實施例中，式I為 $\beta$ -月桂烯。

在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約30 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約25 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約20 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約15 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約10 wt%。在一些實施例中，二烯或式I之化合物之濃度低於約5 wt%。

#### *用於引發劑形成之溶劑及/或溶劑混合物*

在一些實施例中，溶劑為非極性烴溶劑。合適之非極性溶劑包括(但不限於)：甲苯、苯、二甲苯、己烷、庚烷及環己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為甲苯、苯、二甲苯、己烷、庚烷或環己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為甲苯。在一些實施例中，非極性烴溶劑為苯。在一些實施例中，非極性烴溶劑為環己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為二甲苯。在一些實施例中，非極性烴溶劑為己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為庚烷。

在一些實施例中，溶劑混合物為非極性烴溶劑與極性溶劑的摻合物。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約0.5 wt%至約100 wt%。在一些實施例中，極性溶劑以小於5 wt%的量存在。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約0.5 wt%、約1 wt%、約2 wt%、約3 wt%、約4 wt%、約5 wt%、約6 wt%、約7 wt%、約8 wt%、約9 wt%或約10 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約0.5 wt%至約5 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約0.5 wt%至約10 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約1 wt%至約5 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約2 wt%至約3 wt%。在一些實施例中，極性溶劑存在之量為約5 wt%。

在一些實施例中，極性溶劑為加速並改良引發劑形成之溶劑。合適之實例包括(但不限於)醚及胺。醚之實例包括(但不限於)：二甲醚、二乙醚、甲基異丙基醚、甲基第三丁基醚(MTBE)、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二噁烷及四氫呋喃。醚之額外實例包括甲醚及乙醚。胺之實例包括(但不限於)三甲胺、三乙胺、及丁二胺。胺之額外實例包括甲胺及乙胺。在一些實施例中，極性溶劑為醚。在一些實施例中，極性溶劑為甲基第三丁基醚(MTBE)。在一些實施例中，極性溶劑為四氫呋喃。在一些實施例中，極性溶劑為胺。在一些實施例中，極性溶劑為三乙胺。

### 鋰

在一些實施例中，鋰為鋰金屬。在一些實施例中，鋰金屬為鋰顆粒。在一些實施例中，鋰顆粒之粒度為約2 mm至約10 mm。在一些實施例中，鋰顆粒之粒度為約2 mm。在一些實施例中，鋰顆粒之粒度為約10 mm。

### 觸媒

在一些實施例中，組合物進一步包含觸媒。在一些實施例中，觸媒與鋰反應而產生在釋放觸媒以用於另一反應時將鋰轉移至二烯的加成物。在一些實施例中，適當觸媒為致能二鋰單加成物(或二鋰單二烯加成物)之製備的化合物。合適之觸媒包括(但不限於)：萘、聯苯、聯三苯、蔥及其他烴。在一些實施例中，觸媒為萘、烷基取代萘、聯苯、聯三苯、蔥及其他共軛芳族物。在一些實施例中，觸媒為萘。

在一些實施例中，觸媒之量為約0.05 wt%至約5 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約0.1 wt%至約0.2 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約0.5 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約1 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約2 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約3

wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約4 wt%。在一些實施例中，觸媒之量為約5 wt%。

在一些實施例中，觸媒進一步包含醇化鋰。適當醇化鋰包括提高引發劑合成之反應速率的任何醇化鋰。合適之醇化鋰係衍生自第一及第二脂族及環脂族醇。實例包括但不限於：1-丙醇鋰、2-丁醇鋰、2-丙醇鋰、1-乙醇鋰及環己醇鋰。在一些實施例中，醇化鋰為1-丙醇鋰、2-丁醇鋰、2-丙醇鋰、1-乙醇鋰或環己醇鋰。在一些實施例中，醇化鋰物質為2-丁醇鋰。

在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約10莫耳%至約200莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約10莫耳%至約50莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約10莫耳%至約20莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約5莫耳%至約200莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約5莫耳%至約50莫耳%。在一些實施例中，醇化鋰之量為二烯之約5莫耳%至約20莫耳%。

### 烯烴單體

合適之烯烴單體包括二烯及/或乙烯基芳族單體。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與二烯接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與乙烯基芳族單體接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。

在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與二烯隨後乙烯基芳族單體接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與二烯及乙烯基芳族單體之組合接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與

二烯接觸接著與另一二烯接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與一種以上二烯之組合接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑之聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與乙烯基芳族單體接觸接著與二烯接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑之聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與乙烯基芳族單體接觸接著與二烯接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。[例如，S-B-S-B-S共聚物]。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與乙烯基芳族單體及二烯之組合接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與乙烯基芳族單體接觸接著與另一乙烯基芳族單體接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。在一些實施例中，藉由在視情況包含乙烯基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使引發劑溶液與一種以上乙烯基芳族單體之組合接觸以形成增長聚合物鏈來製備聚合物。

合適之二烯的實例包括(但不限於)含有4至15個碳原子的共軛二烯。合適之化合物包括(但不限於)：單獨的1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、戊二烯、及2-苯基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、 $\beta$ -月桂烯、及 $\beta$ -茵綠烯及其類似物，或其混合物。在一些實施例中，二烯為異戊二烯。在一些實施例中，二烯為丁二烯。在一些實施例中，二烯為 $\beta$ -月桂烯。在一些實施例中，二烯為 $\beta$ 茵綠烯。

合適之乙烯基芳族單體為與本文所揭示之二鋰引發劑及聚合反應相容的烯系不飽和單體。在一些實施例中，乙烯基芳族單體含有8至20個碳原子。在一些實施例中，乙烯基芳族單體含有8至14個碳原子。合適之乙烯基芳族單體的實例包括但不限於：1-乙烯基萘、2-乙

烯基萘、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、溴苯乙烯、氯苯乙烯、氟苯乙烯、4-苯基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、二乙基苯及其類似物。在一些實施例中，乙基芳族單體為苯乙烯。

在一些實施例中，烯烴單體包含至少一種二烯。在一些實施例中，烯烴單體包含至少一種乙基芳族物。在一些實施例中，二烯為丁二烯。在一些實施例中，乙基芳族物為苯乙烯。

在一些實施例中，烯烴單體包含二烯及乙基芳族物中之至少一者。在一些實施例中，二烯為丁二烯，且乙基芳族物為苯乙烯。

適用於聚合之其他合適單體包括但不限於：丙烯酸烷酯、乙基及亞乙基單體(諸如，乙基芳族單體、 $\alpha$ -烯烴、鹵化乙烯及乙烯酯)、 $\alpha,\beta$ -烯烴不飽和腈及 $\alpha,\beta$ -烯烴不飽和醯胺。合適之丙烯酸酯的實例包括(但不限於)：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯及其類似物。合適之乙基及亞乙基單體的實例包括具有一或多個末端 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -基及/或 $\text{CH}_2=\text{C}$ -基的單體，諸如乙基芳族單體、 $\alpha$ -烯烴、鹵化乙烯及乙烯酯。合適之 $\alpha$ -烯烴的實例包括但不限於乙烯、丙烯、1-丁烯及其類似物。合適之鹵化乙烯的實例包括但不限於：溴乙烯、氯乙烷(氯乙烯)、氟乙烯、碘乙烯、1,2-二溴乙烯、1,1-二氯乙烯(偏二氯乙烯)、1,2-二氯乙烯及其類似物。合適之乙烯酯的實例包括但不限於乙酸乙烯酯。合適之 $\alpha,\beta$ -烯烴不飽和腈的實例包括但不限於：丙烯腈、甲基丙烯腈及其類似物。合適之 $\alpha,\beta$ -烯烴不飽和醯胺的實例包括但不限於：丙烯醯胺、*N*-甲基丙烯醯胺、*N,N*-二甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺及其類似物。

#### 聚合溶劑溶液及乙基引位添加劑

在一些實施例中，聚合溶劑溶液包含乙基引位添加劑。合適之乙基引位添加劑或改質劑為修改藉由所使用之一定量及類型之乙基引位添加劑形成的聚合物之乙基含量的化合物。在一些實施例

中，乙烯添加劑為路易斯鹼。在一些實施例中，乙烯基引位添加劑為充當共聚物結構無規化劑的化合物。在一些實施例中，共聚物結構無規化劑為本文所揭示之極性改質劑。合適之乙烯基引位添加劑包括醚及三級胺。適當之醚的實例包括但不限於：二乙醚、二正丙醚、二異丙醚、二正丁醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、三甘醇二甲醚及其類似物。適當之胺的實例包括但不限於：三甲胺、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N-甲基嗎啉、N-乙基嗎啉、N-苯基嗎啉、二哌啶基己烷(dipiperidinoethane)、二吡咯基己烷(dipyrrolidinoethane)及其類似物。適當之醚及三級胺之另外的實例包括美國專利第4,022,959號中所揭示之彼等實例，且其與此等化合物之揭示相關之內容以全文引用之方式併入。

在一些實施例中，乙烯基引位添加劑包含螯合胺或醚。在一些實施例中，乙烯基引位添加劑包含螯合胺。在一些實施例中，胺為二哌啶基己烷、二吡咯基己烷或四甲基乙二胺。在一些實施例中，乙烯基引位添加劑包含醚。在一些實施例中，醚為二甘醇、二甲醚或四氫呋喃。

在一些實施例中，乙烯基引位添加劑包含金屬醇化物。在一些實施例中，乙烯基引位添加劑包含醇化鉀。在一些實施例中，乙烯基引位添加劑包含第三丁基醇化鉀。

合適之添加劑的額外實例包括三取代烷氧基苯，諸如1,2,3-三烷氧基苯及1,2,4-三烷氧基苯。三取代烷氧基苯的實例包括但不限於：1,2,3-三甲氧基苯、1,2,3-三乙氧基苯、1,2,3-三丁氧基苯、1,2,3-三己氧基苯(trihexoxybenzene)、4,5,6-三甲基-1,2,3-三甲氧基苯、4,5,6-三正戊基-1,2,3-三乙氧基苯、5-甲基-1,2,3-三甲氧基苯及5-丙基-1,2,3-三甲氧基苯。可使用之1,2,4-三烷氧基苯的一些代表性實例包括1,2,4-三

甲氧基苯、1,2,4-三乙氧基苯、1,2,4-三丁氧基苯、1,2,4-三戊氧基苯 (tripentoxybenzene)、3,5,6-三甲基-1,2,4-三甲氧基苯、5-丙基-1,2,4-三甲氧基苯及3,5-二甲基-1,2,4-三甲氧基苯。在一些實施例中，乙烯基引位添加劑包含三取代烷氧基苯。適當之三取代烷氧基苯之另外的實例包括美國專利第4,696,986號中所揭示之彼等實例，且其與此等化合物之揭示相關之內容以全文引用之方式併入。

在一些實施例中，聚合溶劑溶液包含非極性烴溶劑。合適之非極性溶劑包括但不限於：甲苯、苯、二甲苯、己烷、庚烷及環己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為甲苯、苯、二甲苯、己烷、庚烷或環己烷。在一些實施例中，非極性烴溶劑為甲苯。在一些實施例中，非極性烴溶劑為苯。在一些實施例中，非極性烴溶劑為環己烷。

#### 淬滅劑

在一些實施例中，淬滅劑用於將官能基合併至聚合物鏈中，且用於終止聚合。合適之淬滅劑包括適用於終止的任何化合物。實例包括但不限於：水、氫氧化物、胺、醇、硫醇、醛、酯、羧酸、二氧化碳、矽烷醇及其衍生物、矽酸及其衍生物，及環氧化物。在一些實施例中，淬滅劑為質子源，諸如水、氫氧化物、醇、胺及羧酸。在一些實施例中，淬滅劑為水。在一些實施例中，質子源為氫氧化物。在一些實施例中，淬滅劑為醇。在一些實施例中，淬滅劑為環氧化物。環氧化物之實例包括但不限於環氧乙烷(ethylene oxide)及環氧丙烷(propylene oxide)。在一些實施例中，淬滅劑為環氧丙烷。在一些實施例中，淬滅劑為矽酸或其衍生物。在一些實施例中，淬滅劑為正矽酸酯。在一些實施例中，淬滅劑為四乙氧基矽烷。在一些實施例中，淬滅劑為三烷矽鹵化物(trialkylsilyl halide)。在一些實施例中，淬滅劑為氯化三甲基矽烷(trimethylsilyl chloride)。

在製備二鋰引發劑後，可將引發劑用於聚合。在一些實施例

中，將以溶液形式製備之二鋰引發劑添加至聚合反應器且與單體反應。在一些情況下，單體為二烯。在一些情況下，單體為丁二烯。在一些情況下，二鋰引發劑在使用之前在約0°C下儲存數週。在一些情況下，二鋰引發劑在使用之前在約-5°C至約5°C下儲存數週。

在製備二鋰引發劑後，可將引發劑用於聚合。在一些實施例中，將以溶液形式製備之二鋰引發劑添加至聚合反應器且與至少一種單體之組合反應。在一些實施例中，循序添加單體。在一些實施例中，同時添加單體。在一些實施例中，該組合包含二烯。在一些實施例中，該組合包含乙烯基芳族單體。在一些實施例中，該組合為二烯及乙烯基芳族物。在一些實施例中，該組合為丁二烯及苯乙烯。

在一些實施例中，在聚合之前，用非極性溶劑稀釋引發劑溶液。在一些實施例中，非極性溶劑為甲苯。在一些實施例中，非極性溶劑為環己烷。在一些實施例中，在聚合之前，用極性溶劑稀釋引發劑溶液。在一些實施例中，極性溶劑為甲基第三丁基醚。

在一些實施例中，用於聚合之極性溶劑之量為約0.0005 wt%至約100 wt%。在一些實施例中，用於聚合之極性溶劑之量為約0.0005 wt%至約0.5 wt%。在一些實施例中，用於聚合之極性溶劑之量為約0.0005 wt%至約1 wt%。在一些實施例中，用於聚合之極性溶劑之量為約0.0005 wt%至約5 wt%。在一些實施例中，用於聚合之極性溶劑之量為約0.0005 wt%至約10 wt%。在一些實施例中，用於聚合之極性溶劑之量為約0.0005 wt%至約20 wt%。在一些實施例中，用於聚合之極性溶劑之量為約0.0005 wt%至約50 wt%。

在一些實施例中，為了終止聚合，添加淬滅劑。在一些實施例中，將淬滅劑直接添加至聚合反應器。在一些實施例中，將聚合反應混合物轉移至含有淬滅劑的另一反應容器。在一些實施例中，淬滅劑為環氧化物。在一些實施例中，淬滅劑為正矽酸酯。在一些實施例

中，淬滅劑為質子溶劑。在一些實施例中，淬滅劑為三烷矽鹵化物。

## 聚合物

自本文所揭示之方法製備的聚合物允許製備相較於自丁二烯衍生之引發劑製備的類似聚合物具有廣泛範圍之微結構、黏度及T<sub>g</sub>的低分子量二烯均聚物及二烯-乙烯基芳族共聚物。在一些實施例中，本文中所製備的聚合物具有末端經基官能度。此外，自本文所揭示之方法製備之聚合物具有降低的黏度。

另外，本文所揭示之方法允許製備具有廣泛範圍之微結構及T<sub>g</sub>的高分子量彈性二烯均聚物及二烯-乙烯基芳族共聚物，該等均聚物及共聚物係用各種反應性基團而末端官能化。此等聚合物包括苯乙烯嵌段共聚物。在一些實施例中，經由兩步依序單體添加製備苯乙烯嵌段共聚物。在一些實施例中，經由多於兩步的依序單體添加製備苯乙烯嵌段共聚物[參考S-B-S-B-S共聚物]。在一些實施例中，經由單一步驟聚合製備苯乙烯嵌段共聚物，其中將單體添加在一起。

## 乙烯基含量

由本文所揭示之方法產生的聚合物具有低乙烯基含量。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約85%。在一些實施例中，乙烯基含量低於約55%、約50%、約45%、約40%、約35%、約30%、約25%、約20%、約19%、約18%、約17%、約16%、約15%、約14%、約13%、約12%、約11%、約10%、約9%、約8%、約7%、約6%、約5%、約4%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約50%。在一些實施例中，乙烯基含量為約20%至約50%。在一些實施例中，乙烯基含量為約50%至約85%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約25%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約30%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約20%。在一些實施例中，乙烯基含量為約5%至約25%。在一些實施例中，乙烯基含量為約5%至約

20%。在一些實施例中，乙烯基含量為約5%至約15%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約20%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約15%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約12%。在一些實施例中，乙烯基含量為約50%。在一些實施例中，乙烯基含量為約30%。在一些實施例中，乙烯基含量為約25%。在一些實施例中，乙烯基含量為約20%。在一些實施例中，乙烯基含量為約15%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%。在一些實施例中，乙烯基含量為約5%。

由本文所揭示之方法產生的聚丁二烯二醇聚合物具有低乙烯基含量。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約85%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量低於約50%、約55%、約50%、約45%、約40%、約45%、約35%、約30%、約25%、約20%、約19%、約18%、約17%、約16%、約15%、約14%、約13%、約12%、約11%、約10%、約9%、約8%、約7%、約6%、約5%、約4%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約50%。在一些實施例中，乙烯基含量為約20%至約50%。在一些實施例中，乙烯基含量為約50%至約85%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約25%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約30%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約20%。在一些實施例中，乙烯基含量為約10%至約15%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約5%至約25%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約5%至約20%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約5%至約15%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約10%至約20%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約10%至約15%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約10%至約12%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合

物之乙烯基含量為約50%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約30%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約25%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約20%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約15%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約10%。在一些實施例中，聚丁二烯二醇聚合物之乙烯基含量為約5%。

在一些情況下，藉由本文所揭示之方法製備的聚合物係用於製備經氫化等級之聚合物。

在一些情況下，藉由本文所揭示之方法製備的聚合物為經改造橡膠產品。經改造橡膠產品的實例包括但不限於：輪胎、動力轉移及傳送帶、液體導引軟管、密封件及墊圈，及片狀橡膠產品。

在一些實施例中，所產生之聚合物為經改造橡膠產品。在一些實施例中，經改造橡膠產品為輪胎、動力轉移帶、傳送帶、軟管、密封件、墊圈或片狀橡膠產品。

在一些情況下，藉由本文所揭示之方法製備的聚合物為黏著劑產品。合適之黏著劑的實例包括但不限於：熱熔黏著劑、壓敏黏著劑(例如，膠帶及標籤紙)、結構黏著劑及彈性薄膜。

在一些實施例中，所產生之聚合物為黏著劑產品。在一些實施例中，黏著劑產品係選自由以下組成之群：熱熔黏著劑、結構黏著劑、彈性薄膜及壓敏黏著劑。

此外，藉由本文所揭示之方法製備的聚合物可用於其他應用，包括但不限於：軟觸化合物、瀝青/瀝青變異、苯乙烯及經改造熱塑性塑膠的抗衝擊變異、剛性熱成型封裝、熱塑性變異及用於電信及醫療應用的油膠。在一些實施例中，所製備聚合物為熱塑性烯烴。

## 實例

在本文中所提供的實例中，合適或代表性合適之C<sub>6</sub>二烯為在下

文所描述的反應條件下形成合適之二鋰引發劑的二烯。實例包括式I之化合物。其他合適之 $C \geq 6$ 二烯的實例包括(但不限於)：月桂烯、 $\beta$ -月桂烯、茵綠烯及 $\beta$ -茵綠烯。

### 實例1：利用自茵綠烯衍生之二鋰引發劑的丁二烯聚合

#### 引發劑

在氬氣覆蓋下，向裝備有攪拌器及浸沒式冷卻器之1500 ml磺化燒瓶中裝入555 g MTBE及呈10 mm顆粒形式的39 g鋰(參見表I，1號實例)。在溫度 $2^{\circ}\text{C}$ 至 $3^{\circ}\text{C}$ 下攪拌，使用泵緩慢添加茵綠烯異構體混合物(猶太律(Kosher)品質 W383902，如自Aldrich實驗室化學供應商獲得)。氣相層析法顯示混合物中之反式 $\beta$ -茵綠烯為6%。溶液顏色在添加開始後立即變為黃色。在18小時內添加70.9 g茵綠烯。接著在1小時之後停止攪拌器，從而允許鋰金屬向上流動。將鋰層下之非純黃色液體引發劑加壓轉移至儲存在 $-3^{\circ}\text{C}$ 下之冷凍機中的燒瓶。藉由注射器將4.742 g引發劑轉移至10 ml乙醇中。藉由滴定至酚酞之0.1 N HCl消耗為12.2 ml，從而顯示引發劑溶液的鹼度為0.257 mmol/g。在氬氣下以注射器中之0.5 ml溴丙烯中和溶液之稱重13.419 g的另一樣本，藉由用5 ml水搖動兩次來分離未反應鹼度。針對水相中之鹼度之0.1 N HCl消耗為3.2 ml，該消耗對應於0.07 mmol/g。與溴丙烯反應之有機金屬的鹼度為0.182 mmol/g (72.5% C-Li)。C-Li:茵綠烯異構體混合物之莫耳產率為32%。

#### 聚合

為了聚合，2000 ml玻璃壓力反應器裝備有不鏽鋼攪拌器、浸沒式冷卻器及氬氣入口。將來自實例1之548 g引發劑溶液添加至反應器，隨後添加62 g丁二烯。溫度在5分鐘內自 $17^{\circ}\text{C}$ 增加至 $45^{\circ}\text{C}$ ，溶液保持略混濁而不形成沈澱物。在20分鐘內將總計116 g之丁二烯的第二部分添加至反應混合物中。藉由冷卻將溫度維持在 $50^{\circ}\text{C}$ 。接近在完

成丁二烯添加之前將反應混合物冷卻至13°C。

### 終止

在氮氣下，將聚合後的358 g溶液與8 g環氧丙烷在聚乙烯袋中混合，且藉由捏揉來均質化所得半剛性反應混合物。接著，添加80 mg BHT，且用水洗滌反應混合物直至達成中和反應(酚酞指示劑)。自液體聚合物蒸餾出溶劑，且在150°C下藉由水蒸汽及氮氣吹掃移除揮發物之殘留物。以近理論產量獲得透明淡黃色液體聚合物。在表2中展示該聚合物(1號聚合物)的特性。藉由具有聚苯乙烯校準之GPC量測且針對聚丁二烯重新計算Mn及Mw值；藉由HPLC測定雙官能含量(f2)；且藉由IR光譜分析量測乙烯基含量。

### 實例2：利用自菌綠烯衍生之二鋰引發劑以萘作為引發觸媒之丁二烯聚合

以如實例1中所描述之類似方式製備引發劑，不同之處為將萘添加至反應混合物。請參見表1之實例2關於所使用的試劑之量的細節。獲得含有0.4 mmol/g Li及0.33 mmol/g C-Li的深棕色溶液。C-Li與菌綠烯的莫耳產率為60%。接著在類似於實例1之程序中將引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯。表2中展示所獲得之聚合物(2號聚合物)的特性。

### 實例3：利用自β-月桂烯衍生之二鋰引發劑之丁二烯聚合

以如實例1中所描述之類似方式製備引發劑，不同之處為使用β-月桂烯而非菌綠烯混合物。表1之實例3中展示試劑之使用量。獲得含有0.54 mmol/g Li及0.52 mmol/g C-Li的深棕色溶液。C-Li與β-月桂烯的莫耳產率為87%，其對應於二鋰二聚物(dilithiodimer) (Li-MM-Li)之引發劑結構。在用MTBE稀釋之後，將引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯。表2中展示所獲得之聚合物(3號聚合物)的特性。

### 實例4：利用自β-月桂烯衍生之二鋰引發劑以萘作為引發觸媒之丁二

## 烯聚合

以如實例3中所描述之類似方式製備引發劑，不同之處為將萘添加至反應混合物。表1之實例4中展示試劑之使用量。獲得含有0.69 mmol/g Li及0.67 mmol/g C-Li的深色溶液。C-Li與 $\beta$ -月桂烯的莫耳產率為148%，其對應於單體(Li-M-Li)與二聚體(Li-MM-Li)之比率為1.8比1的混合引發劑結構。在用MTBE稀釋之後，將引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯。表2中展示所獲得之聚合物(4號聚合物)之特性。

### 實例5：利用自菌綠烯衍生之二鋰引發劑及苯/三乙胺溶劑混合物的聚合

#### 引發

以如實例1中所描述之類似方式製備引發劑，不同之處為將苯/三乙胺混合物以溶劑之形式使用且將萘用作觸媒。自Aldrich獲得無水苯及10 ppm水。藉由用苯及344 ppm水進行塔蒸餾來乾燥自Aldrich獲得之三乙胺。表1之實例5中展示試劑之使用量。獲得含有0.45 mmol/g 鋰鹼度及0.419 mmol/g C-Li的深色溶液。藉由利用第二丁醇在甲苯中之溶液滴定來測定C-Li含量。將自實驗室化學供應商Lachema, Brno獲得之鄰啡啉水合物用作指示劑。C-Li與菌綠烯的莫耳產率為61%。接著將所獲得之引發劑用於在單步聚合反應中製備環氧丙烷封端聚丁二烯及三嵌段共聚物苯乙烯-丁二烯-苯乙烯。

### 實例5A：丁二烯聚合

#### 聚合

將實例5之用甲苯稀釋之所製備引發劑用於根據實例1中所描述之程序製備環氧丙烷封端聚丁二烯。表2中展示所獲得之聚合物(5號聚合物)的特性。

亦以類似方式自用環己烷稀釋之引發劑製備6號聚合物(參考表

2)。

### 實例5B：三嵌段苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚

#### 聚合及終止

為了聚合，使用2000 ml玻璃壓力反應器，如實例1中所描述。將1217 g甲苯添加至反應器，隨後添加35毫克鄰啡啉水合物。消耗來自實例5之801毫克引發劑以中和來自溶劑及反應器的雜質，該中和係藉由顏色變化成橙色來指示。接著將97.5 g丁二烯及41.9 g苯乙烯添加至反應器中。需要將來自實例5之引發劑之431毫克及123毫克的額外部分以分別補償來自丁二烯及苯乙烯的雜質。接著將來自實例5之7.572 g二鋰引發劑(1,586毫莫耳C-Li)添加至反應器中。接著將反應器浸沒至熱水中以在聚合開始時將溫度提高至65°C。將溫度65°C至75°C維持46分鐘，且隨後添加2.4g甲醇以水解有機鋰聚合物末端。將160毫克BHT作為抗氧化劑添加至聚合物及溶液中，且用水將殘留物鹼度自溶液洗淨。藉由風乾為淡黃色透明彈性聚合物而獲得產物。在不存在極性無規化劑之情況下，雙官能引發劑在添加丁二烯及苯乙烯之單一步驟中提供SBS嵌段共聚物。具有30%苯乙烯之苯乙烯-丁二烯共聚物以GPC計算之Mn為87090 g/mol。對於抗張測試，將樣本自甲苯溶液塗佈至薄膜中，在空氣中乾燥且在真空中在90°C下退火，且模切為標準試樣。斷裂伸長率為1062%，其中斷裂應力為21.1 MPa。硬度為80 ShA。聚合物之較低Tg為-84.5°C，較高Tg為96.4°C。表3中展示所獲得之聚合物(17號聚合物)之其他特性。

### 實例6：利用自β-月桂烯衍生之二鋰引發劑之丁二烯聚合

引發劑之製備類似於實例1中之引發劑之製備，不同之處為使用β-月桂烯而非茵綠烯混合物，且溶劑為具有少量經添加MTBE的甲苯。藉由s-丁醇鋰增強鋰的反應性。在表1之實例6中給定試劑之使用量。在反應之後，在反應器壁上發現黏性沈澱物。自沈澱物中分離出

之深色溶液含有0.36 mmol/g Li及0.31 mmol/g C-Li。C-Li與 $\beta$ -月桂烯的莫耳產率為107%，其幾乎對應於二鋰二聚物(Li-MM-Li)之引發劑結構。在用MTBE稀釋之後，將引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯。表2中展示所獲得之聚合物(7號聚合物)之特性。

#### 實例7：利用自 $\beta$ -月桂烯衍生之二鋰引發劑及苯/三乙胺溶劑混合物之丁二烯聚合

引發劑之製備類似於實例5中之引發劑之製備，不同之處為使用 $\beta$ -月桂烯而非菌綠烯混合物。在表1之實例7中給定試劑之使用量。在反應之後，將引發劑溶液轉移至儲存燒瓶中，且用苯及環己烷洗滌反應器，且將洗液添加至引發劑溶液。深色溶液含有0.55 mmol/g Li及0.415 mmol/g C-Li。C-Li與 $\beta$ -月桂烯之莫耳產率為135%，其對應於二鋰單體:二鋰二聚體(Li-M-Li: Li-MM-Li) 1.35:1之引發劑結構。在用環己烷稀釋之後，將引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯。表2中展示所獲得之聚合物(8號聚合物)之特性。

#### 實例8：利用自異戊二烯衍生之二鋰引發劑以萘作為引發觸媒之丁二烯聚合

引發劑之製備類似於實例2中之引發劑之製備，不同之處為使用異戊二烯而非菌綠烯混合物。在表1之實例8中給定試劑之使用量。以懸浮液之方式獲得含有0.91 mmol/g Li及0.89 mmol/g C-Li之引發劑。在此高極性溶劑中，異戊二烯系引發劑C-Li與二烯的莫耳產率為177%，其對應於具有盛行二鋰單體的混合引發劑結構(Li-I-Li與Li-II-Li比率為6.5比1)。

#### 實例8A：用MTBE稀釋之後的丁二烯聚合

在用MTBE稀釋之後，使用來自實例8 (指定為8A)之引發劑以製備環氧丙烷封端聚丁二烯。(表II)。表2展示所獲得之聚合物(9號聚合物)之特性。

**實例8B：用甲苯稀釋之後的丁二烯聚合**

用甲苯傾析來自實例8之引發劑懸浮液的部分若干次，所得懸浮液含有0.41 mmol/g Li、0.39 mmol/g C-Li及1.71% MTBE，對應於MTBE與Li之莫耳比(1比2)。因此，指定為8B的所獲得之引發劑用甲苯稀釋且用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯。表2中展示所獲得之聚合物(10號聚合物)之特性。

**實例9：利用自異戊二烯衍生之二鋰引發劑之丁二烯聚合**

引發劑之製備類似於實例6中之引發劑之製備，不同之處為使用異戊二烯而非 $\beta$ -月桂烯。表1之實例9中展示試劑之使用量。所獲得之溶液含有0.238 mmol/g Li及0.192 mmol/g C-Li。在此極性溶劑中，異戊二烯系引發劑C-Li與二烯之莫耳產率為22.5%。引發劑之部分保持為不溶性餾分。在用MTBE稀釋之後，將引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯。表2中展示所獲得之聚合物(11號聚合物)之特性。

**實例10：利用自菌綠烯衍生之二鋰引發劑之丁二烯及 $\beta$ -菌綠烯聚合  
引發劑**

在氬氣覆蓋下，向裝備有攪拌器及浸沒式冷卻器之1500 ml磺化燒瓶中裝入560 g MTBE及呈2 mm顆粒形式的28 g鋰(參見表1，10號實例，實驗(Run) 1)。在溫度3°C至10°C下攪拌，使用泵緩慢添加98% $\beta$ -菌綠烯(藉由乾燥)。溶液顏色在添加開始之後立即變為黃色。在9.5小時內添加25.2 g菌綠烯。接著在1小時之後停止攪拌器，從而允許鋰金屬向上流動。將鋰層下之非純黃色液體引發劑加壓轉移至儲存在-3°C下之冷凍機中的燒瓶。藉由注射器將11.383 g引發劑轉移至20 ml水中。藉由滴定至酚酞之0.1 N HCl消耗為24.6 ml，從而顯示引發劑溶液的鹼度為0.216 mmol/g。在氬氣下以注射器中之0.5 ml溴丙烯中和溶液之稱重12.878 g的另一樣本，藉由用5 ml水搖動兩次來分離未反應鹼度。針對水相中之鹼度之0.1 N HCl消耗為3.2 ml，該消耗對應於

0.025 mmol/g。與溴丙烯反應之有機金屬的鹼度為0.191 mmol/g (88.4% C-Li)。C-Li: $\beta$ -菌綠烯之莫耳產率為91%。在利用99%  $\beta$ -菌綠烯(GC)之後續實驗2及3中，在莫耳產率分別為85%及92%的情況下，C-Li含量為0.409 mmol/g及0.432 mmol/g。

### 聚合

為了聚合，2000 ml玻璃壓力反應器裝備有不鏽鋼攪拌器、浸沒式冷卻器及氮氣入口。將來自實例10之431.5 g引發劑溶液添加至反應器，隨後添加41 g丁二烯。溫度在5分鐘內自17°C增加至45°C，溶液保持略混濁而不形成沈澱物。在20分鐘內將總計100 g之丁二烯的第二部分添加至反應混合物中。藉由冷卻將溫度維持在50°C。接近在完成丁二烯添加之前將反應混合物冷卻至13°C。

### 終止

在氮氣下，將聚合後的379 g溶液與10 g環氧丙烷在聚乙烯袋中混合，且藉由捏揉來均質化所得半剛性反應混合物。接著，添加80 mg BHT，且用水洗滌反應混合物直至達成中和反應(酚酞指示劑)。自液體聚合物蒸餾出溶劑，且在150°C下藉由氮氣吹掃移除揮發物之殘留物。以近理論產量獲得透明淡黃色液體聚合物。表2中展示該聚合物(12號聚合物)之特性。藉由具有聚苯乙烯校準之GPC量測且針對聚丁二烯重新計算Mn及Mw值；藉由HPLC測定雙官能含量(f2)；且藉由IR光譜分析量測乙烯基含量。

以類似之方式藉由 $\beta$ -菌綠烯之聚合製備雙官能端羥基聚菌綠烯(polyfarnesene)。(表2，14號聚合物)

**實例11：利用自菌綠烯衍生之二鋰引發劑以萘作為用於鋰溶解之觸媒的丁二烯或 $\beta$ 菌綠烯聚合**

以如實例10中所描述之類似方式製備引發劑，不同之處為將萘添加至反應混合物。請參見表1之實例11關於所使用的試劑之量的細

節。獲得含有0.75 mmol/g Li及0.73 mmol/g C-Li的深棕色溶液。C-Li與 $\beta$ -菌綠烯的莫耳產率為150%，其對應於具有單體(Li-F-Li)與二聚體(Li-FF-Li)二鋰加成物之混合結構的引發劑與 $\beta$ -菌綠烯之比率為2比1。接著在類似於實例10之程序中將引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯。表2中展示所獲得之聚合物(13號聚合物)之特性。

以類似之方式藉由 $\beta$ -菌綠烯之聚合製備雙官能端羥基聚菌綠烯。(表2，15號聚合物)。

### 實例12：利用自 $\beta$ -菌綠烯衍生之二鋰引發劑之丁二烯聚合

引發劑之製備類似於實例10中之引發劑之製備，不同之處為溶劑為具有少量經添加MTBE的甲苯。藉由s-丁醇增強鋰金屬的反應性。在表1之實例12中給定試劑之使用量。深色溶液含有0.98 mmol/g Li及0.805 mmol/g C-Li。C-Li與 $\beta$ -菌綠烯之莫耳產率為132%，其對應於含有二鋰單體(Li-F-Li)與二鋰二聚體(Li-FF-Li)之莫耳比為1比1之混合物的引發劑。在用甲苯稀釋之後，將引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯。如藉由DSC所量測，聚合物之玻璃轉變溫度為 $-67.6^{\circ}\text{C}$ 。表2中展示所獲得之聚合物(16號聚合物)之特性。

### 實例13：至低乙烯PB橡膠之丁二烯聚合

#### 引發劑

以如實例10中所描述之類似方式製備引發劑，不同之處為將苯/三乙胺混合物以溶劑之方式使用且將萘用作觸媒。自Aldrich獲得無水苯及10 ppm水。藉由用苯及344 ppm水進行塔蒸餾來乾燥自Aldrich獲得之三乙胺。表1之實例13中展示試劑之使用量。獲得含有0.926 mmol/g鋰鹼度及0.844 mmol/g C-Li的深色溶液。藉由利用第二丁醇在甲苯中之溶液滴定來測定C-Li含量。將自實驗室化學供應商Lachema, Brno獲得之鄰啡啉水合物用作指示劑。C-Li與菌綠烯之莫耳產率為138%。將所獲得之引發劑用於製備聚丁二烯及無規化共聚

物苯乙烯-丁二烯。

### 聚合

為了聚合，使用2000 ml玻璃壓力反應器，如實例10中所描述。在表3中展示該聚合物(18號聚合物)的特性。將912 g環己烷添加至反應器，隨後添加9毫升0.1% 鄰啡啉水合物溶液及113 g丁二烯。用1,451 g至3,732 g環己烷來稀釋引發劑。消耗0.432 g (0.162 mmol)經稀釋引發劑以中和來自溶劑及單體的雜質，該中和係藉由顏色變成橙色來指示。接著將2.619 g (0.98 mmol)經稀釋引發劑添加至反應器中。將聚合物Mt之目標分子量計算為 $119/.98*2*1000 = 243000$  g/mol。接著在聚合開始時將反應器加熱至79°C。在15分鐘內溫度達至峰值84°C，接著使溶液在2小時內自發地冷卻至65°C。接著將20 ml乙醇中之165毫克BHT添加至溶液中，且用56毫克85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中和殘留物鹼度。藉由風乾為淡黃色透明彈性聚合物而獲得產物。

### 實例14：至以氯化三甲基矽烷封端之SBR橡膠之丁二烯及苯乙烯聚合

為了聚合，使用2000 ml玻璃壓力反應器，如實例10中所描述。在表3中展示該聚合物(19號聚合物)的特性。將877 g環己烷、16.6 g苯乙烯、N,N,N',N'-四甲基乙二胺於環己烷中之4.702 g 0.14 mmol/g溶液(Aldrich)，及54 g丁二烯添加至反應器。使用以環己烷稀釋為0.109 mmol/g C-Li的來自實例10、實驗3之引發劑。藉由緩慢添加引發劑(2.124g)中和來自溶劑及單體之雜質，直至呈現淺色。接著添加針對目標分子量Mt = 163500 g/mol計算之引發劑(7.915 g)。接著將反應器在50°C下維持2.7小時。

### 終止

接著添加在環己烷中為5.75%溶液之形式的76毫克氯化三甲基矽烷(Aldrich)。在2小時後，在40°C下，溶液並未完全變色，添加另一

部分0.219 g 5.75%的三甲基氯矽烷溶液。在25°C至30°C下，在24小時期間，顏色在靜置下幾乎消失。將在3.3 g環己烷中為溶液形式的0.074 g BHT混合至聚合物溶液中。藉由風乾為淡黃色透明彈性聚合物而獲得產物。藉由自甲基第三丁基醚沈澱至異丙醇中，用BHT溶解MTBE中之沈澱物及風乾來純化聚合物。

#### 實例15：至以氯化三甲基矽烷封端之中乙烯基PB橡膠的丁二烯聚合

為了聚合，使用2000 ml玻璃壓力反應器，如實例10中所描述。在表3中展示該聚合物(20號聚合物)的特性。將880 g環己烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺於環己烷中之4.78 g 0.14 mmol/g 溶液(Aldrich)及66.5 g丁二烯添加至反應器。使用以環己烷稀釋為0.109 mmol/g C-Li的來自實例10、實驗3之引發劑。藉由緩慢添加引發劑(1.194 g)中和來自溶劑及單體之雜質直至呈現淺色。接著添加針對目標分子量 $M_t = 193000$  g/mol計算之引發劑(6.323 g)。接著將反應器在50°C下維持3.1小時。

#### 終止

接著添加在環己烷中為5.75%溶液形式的89毫克氯化三甲基矽烷(Aldrich)。在40°C下，顏色在10分鐘內幾乎消失。在室溫下隔夜靜置之後，產物用BHT穩定且風乾為淡黃色清透彈性聚合物。藉由自甲基第三丁基醚沈澱至異丙醇中，用BHT溶解MTBE中之沈澱物及風乾來純化聚合物。

#### 實例16：至低乙烯基PB橡膠的丁二烯聚合

為了聚合，使用2000 ml玻璃壓力反應器，如實例10中所描述。在表3中展示該聚合物(21號聚合物)的特性。

將853 g環己烷裝入反應器。接著，在57°C下，在攪拌下逐滴添

加來自實例 10、實驗 3 之 MTBE 中之 5.431 g 二鋰二茵綠烯 (dilithiodifarnesene) 引發劑溶液，其含有 0.432 mmol/g C-Li。引發劑之中和消耗 0.4 g (0.17 mmol) 引發劑，留下 2.176 mmol 用於聚合之引發。在 80°C 下添加 26 g 丁二烯。將反應器加熱至 92°C。在 15 分鐘內，0.72 巴量規壓力開始減小。接著，在 93°C 下添加用於目標分子量 92800 g/mol 之總共 100.5 g 丁二烯。接著將反應器攪拌 40 分鐘以完成聚合，結束於 69°C。將 30 ml 淡黃色聚合物溶液樣本放入含有幾滴乙醇、1 ml 環己烷及 5 mg BHT 的注射器中。自 MTBE/異丙醇沈澱聚丁二烯。發現乙烯基含量為 16.7%。

**實例 17：至以環氧丙烷終止之中-乙烯基 SBR 橡膠的丁二烯及苯乙烯**

**聚合**

為了聚合，使用 2000 ml 玻璃壓力反應器，如實例 10 中所描述。在表 3 中展示該聚合物(22 號聚合物)的特性。

將 822 g 環己烷、28.3 g 苯乙烯、N,N,N',N'-四甲基乙二胺於環己烷中之 21.9 g 0.14 mmol/g 溶液(Aldrich)，及 86.2 g 丁二烯添加至反應器。在 24°C 下逐滴添加來自實例 10、實驗 3 之 MTBE 中含有 0.432 mmol/g C-Li 之引發劑溶液，達 4.081 g 時結束，其中將 0.16 mmol 用於中和雜質，1.623 mmol 用於聚合。將反應混合物加熱至 53°C，在 3 分鐘內開始聚合，如藉由熱析出所見。在 20 分鐘內溫度達至峰值 72°C。在 38 分鐘內，在 61°C 下完成聚合。在氮氣下，在圓底燒瓶中用乙醇水解特徵化橙紅色溶液之較小樣本，且用 BHT 穩定該樣本。藉由 MTBE/異丙醇沈澱而獲得不含官能基之共聚物。

**終止**

表 3 中展示該聚合物(23 號聚合物)之特性。

將聚合物溶液冷卻至 17°C，將 10 ml 環氧丙烷添加至反應器中而

不攪拌。在恢復攪拌後，立即形成白色「凝膠」，其指示共聚物分子之雙官能度。在「凝膠」中挖孔的攪拌器必須停止。在40分鐘內未觀測到「凝膠」稠度變化。接著，將128 mg BHT於5 g環己烷及5 g乙醇中之溶液添加至反應器中。「凝膠」水解，從而允許恢復攪拌。將0.190 g 2-乙基己酸添加至溶液以中和鹼度。藉由風乾自均質化溶液獲得淡黃色透明彈性聚合物。利用自MTBE沈澱至異丙醇中來純化聚合物。圖1中展示22號聚合物及23號聚合物的凝膠滲透層析圖。

表1：所使用之試劑及用於引發劑的反應條件

實例編號	鋰	溶劑、反應器	觸媒	二烯	溫度	添加時間
1	10 mm顆粒，39 g	MTBE，555 g，1.5公升燒瓶	-	70.9 g 菌綠烯 猶太律異構體混合物	2°C至3°C	18 h
2	10 mm顆粒，35 g	MTBE，551 g，1.5公升燒瓶	萘，0.8 g	69.1 g 菌綠烯 猶太律異構體混合物	-0.5°C	9 h
3	10 mm顆粒，57 g	MTBE，1300g，4公升燒瓶	-	$\beta$ -月桂烯，115 g	-5°C至-1°C	22.3 h
4	10 mm顆粒，54 g	MTBE，1300 g，4公升燒瓶	萘，2 g	$\beta$ -月桂烯，86 g	-4°C至-3°C	17.5 h
5	2 mm顆粒，66 g	苯，575 g 三乙胺，30 g，1.5公升燒瓶	萘，0.8 g	70.1 g 菌綠烯 猶太律異構體混合物	3°C至4°C	30.6 h
6	10 mm顆粒，54 g	甲苯，1420 g，MTBE 72 g，4公升燒瓶	104 g 甲苯溶液中 之74.5 mmol 2-丁醇 化物-Li，+ 2 g 萘	$\beta$ -月桂烯，66 g	-5°C	13.6 h
7	2 mm顆粒，62 g	苯，575 g 三乙胺，30 g，1.5公升燒瓶；與引發劑溶液組合之洗液：苯190 g，環己烷709 g，	萘，0.8 g	$\beta$ -月桂烯，63 g	3°C至5°C	29.9 h
8	10 mm顆粒，50 g	MTBE，1800 g，4公升燒瓶	萘，2.7 g	異戊二烯 64.6 g	-2°C至0°C	17.4 h

9	10 mm顆粒, 55 g	甲苯, 1850 g, MTBE 95 g, 4公升燒瓶	在132 g甲苯溶液中之 94.6 mmol 2-丁醇化物-Li, +2.9 g萘	異戊二烯83 g	3°C至4°C	22.7 h
10 實驗1	2 mm顆粒, 28 g	MTBE, 560 g, 1.5公升燒瓶	-	β-菌綠烯 (「標準純度」; 1%法呢醇), 25.2 g	3°C至4°C	9.5 h
10 實驗2	2 mm 顆粒, 150 g	MTBE, 549 g, 2.5公升燒瓶	-	β-菌綠烯 (「標準純度」; 1%法呢醇), 60 g	1°C至2°C	6.9 h
10 實驗3	2 mm顆粒, 30 g	MTBE, 549 g, 1.5公升燒瓶	-	β-菌綠烯 (「高純度」; 無法呢醇), 58.3 g	2°C	7.1 h
11	2 mm顆粒, 70 g	MTBE, 1012 g, 2.5公升燒瓶	萘, 1.4 g	β-菌綠烯 (「高純度」; 無法呢醇), 112 g	1°C至2°C	11 h
12	2 mm顆粒, 50 g	甲苯, 600 g, MTBE 31 g, 1.5公升燒瓶	2-丁醇, 2.3 g, 萘, 0.8 g	β-菌綠烯 (「標準純度」; 1%法呢醇), 90.6 g	2°C至3°C	48.4 h
13	2 mm顆粒, 56 g	苯, 580 g T三乙胺, 31 g, 與引發劑組合之環己烷洗液 42 g	萘, 0.8 g	β-菌綠烯 (「高純度」; 無法呢醇), 91.2 g	5°C至6°C	46.3 h

表2：液體聚合物之性質

聚合物編號	引發劑	額外溶劑	所使用之單體	聚合物凝物	M <sub>目標</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	f <sub>2</sub> (%)	乙烯基 (%) IR
1	實例1	無	丁二烯	18	2860	2370	1.164	86.7	48
2	實例2	無	丁二烯	26	2618	1548	1.395	59.4	56
3	實例3	MTBE	丁二烯	25	2118	1693	1.09	92.4	57
4	實例4	MTBE	丁二烯	25	3000	2685	1.07	96.8	59
5	實例5	甲苯	丁二烯	8.3	3318	4676	1.18	51.3	27
6	實例5	環己烷	丁二烯	7.4	3388	4141	1.351	40.5	21
7	實例6	MTBE	丁二烯	26.5	3240	3253	1.18	95.3	50

聚合物編號	引發劑	額外溶劑	所使用之單體	聚合物凝滯物	M <sub>目標</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	f <sub>2</sub> (%)	乙烯基 (%) IR
8	實例7	環己烷； 在以環氧 丙烷封端 之前添加 之MTBE	丁二烯	12.1	3118	3613	1.288	92.0	22
9	實例8a	MTBE	丁二烯	19.4	3000	2219	1.07	96.1	58
10	實例8b	甲苯	丁二烯	12	2470	2248	2.12	89.8	35
11	實例9	MTBE	丁二烯	12.7	2750	2720	1.23	93	43
12	實例 10，實 驗1	None	丁二烯	22	3000	2633	1.073	96.7	52
13	實例11	MTBE	丁二烯	25	3118	2569	1.091	90.6	40
14	實例 10，實 驗2	MTBE	β-菌綠烯	15	10118	6933	1.255	94.8	40
15	實例11	MTBE	β-菌綠烯	15	2108	1392	1.714	93.1	40
16	實例12	甲苯	丁二烯	21->10	3000	2563	1.14	95.5	36

表3：彈性聚合物之性質

聚合物編號	引發劑	聚合物類型	M <sub>目標</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Vinyl (%)	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)
17	實例5	SBS梯度嵌段	88k	84k	2.34	24	-84.5	96.4
18	實例13	PB	250k	288k	1.67	13	-97.8	-
19	實例10，實 驗3	SBR 23.5%苯 乙烯，- SiMe <sub>3</sub> 封端	163k	174k	1.36	65	-26.3	-
20	實例10，實 驗3	PB -SiMe <sub>3</sub> 端 基	193k	158k	1.31	74	-36	-
21	實例10，實 驗3	PB	93k	89k	1.33	16.7	-86.9	-
22	實例10，實 驗3	SBR 25.5%苯乙烯	141k	109k	1.29	71	-25.5	-
23	實例10，實 驗3	SBR 25.5%苯乙烯 2-端經丙基	141k	118k	1.14	N/D	N/D	N/D

實例18：自代表性C<sub>≥6</sub>二烯衍生之二鋰引發劑

在氬氣覆蓋下，向裝備有攪拌器及浸沒式冷卻器之1500 ml磺化燒瓶中裝入呈2 mm顆粒形式的560 g MTBE及28 g鋰。在溫度3°C至4°C下攪拌，在9.5小時時期內使用泵緩慢添加一定量(諸如25.2 g)之代表性C<sub>≥6</sub>二烯。停止攪拌，從而允許鋰金屬向上流動。接著將鋰層下之

液體引發劑加壓轉移至儲存在 $-3^{\circ}\text{C}$ 下之冷凍機中的燒瓶。藉由注射器將合適量之引發劑轉移至10 ml乙醇中，且用具有酚酞之0.1 N HCl滴定以測定引發劑溶液之鹼度。在氮氣下以注射器中之溴丙烯中和溶液之另一樣本，且藉由用5 ml水搖動兩次來分離未反應鹼度。量測有機金屬之鹼度以測定每莫耳二烯之C-Li之莫耳產率。藉由引發劑之水解樣本的GPC確認二烯二聚體之形成。

### 聚合

為了聚合，2000 ml玻璃壓力反應器裝備有不鏽鋼攪拌器、浸沒式冷卻器及氮氣入口。將來自實例18之431 g引發劑溶液添加至反應器，隨後添加41 g丁二烯。在18分鐘內將總計101 g之丁二烯的第二部分添加至反應混合物中。藉由冷卻將溫度維持在 $50^{\circ}\text{C}$ 。在完成丁二烯添加之前將反應混合物冷卻至 $13^{\circ}\text{C}$ 。

### 終止

在氮氣下，將聚合後的379 g溶液與10 g環氧丙烷在聚乙烯袋中混合，且藉由捏揉來均質化所得半剛性反應混合物。接著，添加80 mg BHT，且用水洗滌反應混合物直至達成中和反應(酚酞指示劑)。自液體聚合物蒸餾出溶劑，且在 $150^{\circ}\text{C}$ 下藉由水蒸汽及氮氣吹掃來移除揮發物之殘留物。判定所獲得之聚合物之以下特性：藉由具有聚苯乙烯校準之GPC量測且針對聚丁二烯重新計算Mn及Mw值；藉由HPLC測定雙官能含量(f2)；及藉由IR光譜分析量測乙烯基含量。

### 實例19：利用萘觸媒自代表性 $\text{C}\geq 6$ 二烯衍生之二鋰引發劑

引發劑之製備類似於實例18中之引發劑之製備，不同之處為添加萘作為觸媒。滴定所獲得引發劑，如實例18中所描述。

所獲得之引發劑可用於聚合反應。舉例而言，將所獲得之引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯，如本文中(諸如實例1及18中)所描述。或，將所獲得之引發劑用於製備三嵌段共聚物苯乙烯-丁二烯-

苯乙烯，如實例5中所描述。

#### **實例20：利用s-丁醇鋰自代表性C<sub>≥6</sub>二烯衍生之二鋰引發劑**

引發劑之製備在以下修改方面類似於實例18中之引發劑之製備：溶劑為具有少量MTBE之甲苯，且s-丁醇鋰亦用於增強反應性。滴定所獲得之引發劑，如實例18中所描述。

所獲得之引發劑可用於聚合反應。舉例而言，將所獲得之引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯，如本文中(諸如實例1及18中)所描述。或，將所獲得之引發劑用於製備三嵌段共聚物苯乙烯-丁二烯-苯乙烯，如實例5中所描述。

#### **實例21：利用苯/三乙胺溶劑自代表性C<sub>≥6</sub>二烯衍生之二鋰引發劑**

引發劑之製備與實例18中之引發劑之製備在以下修改方面類似：以溶劑之形式使用苯/三乙胺混合物，且添加萘作為觸媒。滴定所獲得之引發劑，如實例18中所描述。

所獲得之引發劑可用於聚合反應。舉例而言，將所獲得之引發劑用於製備環氧丙烷封端聚丁二烯，如實例1及18中所描述。或，將所獲得之引發劑用於製備三嵌段共聚物苯乙烯-丁二烯-苯乙烯，如實例5中所描述。

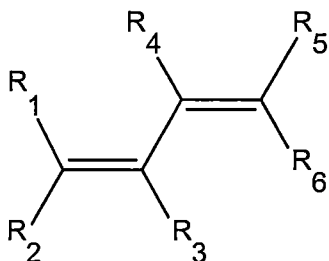
雖然本文已展示及描述本發明之較佳實施例，但對於熟習此項技術者將顯而易見的係，此等實施例僅以實例之方式而提供。在不脫離本發明之情況下，熟習此項技術者現將想到諸多變化、變更及取代。應理解，本文所描述之本發明實施例之各種替代例可用於實踐本發明。預期以下申請專利範圍定義本發明之範疇，且由此涵蓋此等申請專利範圍及其等效物之範疇內的方法及結構。

#### **【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

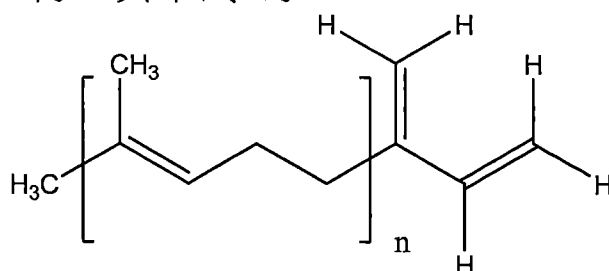
1. 一種組合物，其包含：鋰、溶劑或溶劑混合物，及由下式I表示之化合物：



I

其中 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 為氫； $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 獨立地為氫或含有一至三十個碳原子的烷基；且經組合 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 中之碳原子之數目等於或高於六。

2. 如請求項1之組合物，其中該組合物進一步包含觸媒。
3. 如請求項1之組合物，其中該溶劑為非極性烴溶劑。
4. 如請求項1之組合物，其中該溶劑混合物為非極性烴溶劑與極性溶劑的摻合物。
5. 如請求項4之組合物，其中該極性溶劑之量為約0.5重量%至約5重量%。
6. 如請求項1之組合物，其中該鋰為鋰金屬。
7. 如請求項2之組合物，其中該觸媒為萘。
8. 如請求項7之組合物，其中該觸媒進一步包含醇化鋰。
9. 如請求項8之組合物，其中該醇化鋰為2-丁醇鋰。
10. 如請求項1之組合物，其中式I為：



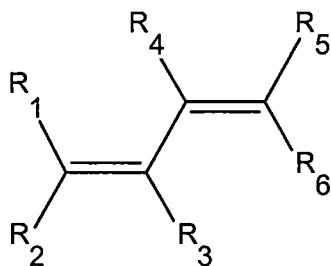
且n為1或2。

11. 如請求項1之組合物，其中式I為β-茵綠烯。

12. 如請求項1之組合物，其中式I為β-月桂烯。

13. 一種用於製備聚合物之方法，其包含：

a) 製備引發劑溶液，該引發劑溶液包含：鋰、溶劑或溶劑混合物，及由下式I表示之化合物：



I

其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及R<sub>3</sub>為氫；R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及R<sub>6</sub>獨立地為氫或含有一至三十個碳原子的烷基；且經組合R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及R<sub>6</sub>中之碳原子之數目等於或高於六；

b) 在視情況包含乙炔基引位添加劑的聚合溶劑溶液中使(a)之該引發劑溶液與烯烴單體接觸，以形成增長聚合物鏈；及

c) 藉由使(b)之該增長聚合物鏈與淬滅劑接觸而終止。

14. 如請求項13之方法，其中該引發劑溶液進一步包含觸媒。

15. 如請求項13之方法，其中該溶劑為非極性烴溶劑。

16. 如請求項13之方法，其中該溶劑混合物為非極性烴溶劑與極性溶劑的摻合物。

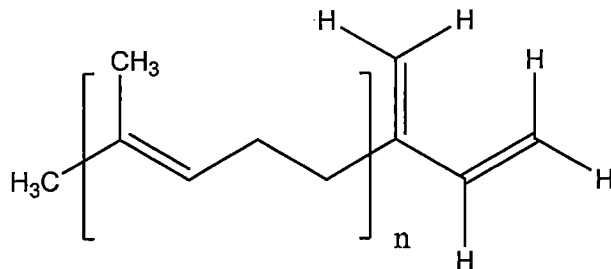
17. 如請求項13之方法，其中該極性溶劑存在之量為約0.5重量%至約5重量%。

18. 如請求項13之方法，其中該鋰為鋰金屬。

19. 如請求項14之方法，其中該觸媒為萘。

20. 如請求項19之方法，其中該觸媒進一步包含醇化鋰。

21. 如請求項20之方法，其中該醇化鋰為2-丁醇鋰。
22. 如請求項13之方法，其中該乙烯基引位添加劑包含螯合胺或醚。
23. 如請求項13之方法，其中式I為：



且n為1或2。

24. 如請求項13之方法，其中式I為β-茵綠烯。
25. 如請求項13之方法，其中式I為β-月桂烯。
26. 如請求項13之方法，其中該烯烴單體包含二烯及乙烯基芳族物中之至少一者。
27. 如請求項26之方法，其中該二烯為丁二烯，且該乙烯基芳族物為苯乙烯。
28. 如請求項13之方法，其中該淬滅劑為聚氧化丙烯。
29. 如請求項13之方法，其中該淬滅劑為質子源。
30. 一種自如請求項13之方法衍生的聚合物。
31. 如請求項30之聚合物，其中乙烯基含量低於20%。
32. 如請求項30之聚合物，其中乙烯基含量為約10%至約20%。
33. 一種自如請求項30之聚合物產生的經改造橡膠產品。
34. 一種自如請求項30之聚合物產生的熱塑性烯烴。
35. 如請求項33之經改造橡膠產品，其中該經改造橡膠產品係選自由以下組成之群：輪胎、動力轉移帶、傳送帶、軟管、密封件、墊圈及片狀橡膠產品。
36. 一種自如請求項30之聚合物產生的黏著劑。

37. 如請求項36之黏著劑，其中該黏著劑係選自由以下組成之群：  
熱熔黏著劑、結構黏著劑、彈性薄膜及壓敏黏著劑。

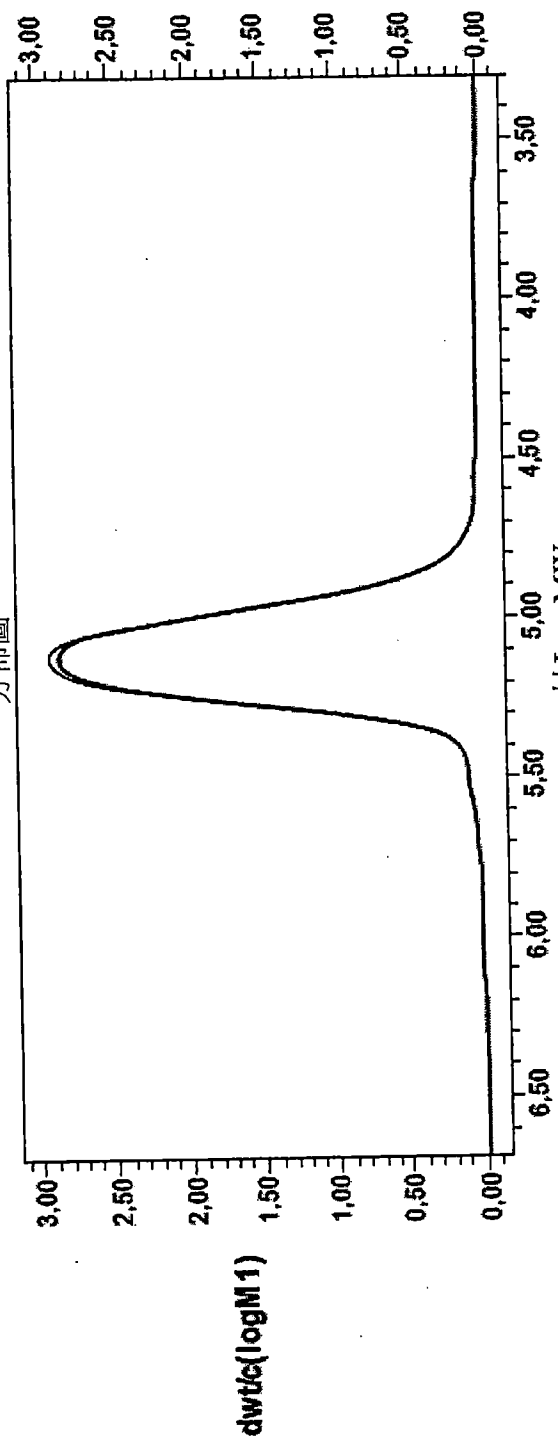
圖式

\*\*\*\*\* GPC報告 \*\*\*\*\*

儀器類型：Waters Discovery  
 偵測器：RI 410, PAD 996  
 流量：1 ml/min  
 校準：通用，使用窄MW聚苯乙烯；使用4階多項式回歸擬合之資料

管柱：styragel HR4E+HR5E  
 溶劑：四氫呋喃  
 管柱溫度：35°C

分佈圖



結果表(g/mol)

樣本名稱	Mn	MW	Mv	Mz	Mz+1	聚合度分佈性
22號聚合物	108888	139963	135344	207430	664851	1,285
23號聚合物	118271	134642	132292	152633	181643	1,138

圖1