

293016

公 告 本

申請日期	82.02.18
案 號	82101122
類 別	發明 / 新

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

293016

發明
新型 專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製備不對稱輻射形聚合體之方法
	英 文	METHOD FOR PREPARING ASYMMETRIC RADIAL POLYMERS
二、發明 人	姓 名	1. 雷蒙·建一昭·江 2. 亞瑟·羅賓森·班 3. 羅納·詹姆斯·賀克斯米爾 4. 哈維·艾莫森·阿特武德 5. 格瑞·維尼·里基(死亡)
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	1. 美國德州糖產市密斯堤莫恩巷3915號 2. 美國德州休斯頓市塞德班路14110號 3. 美國德州休斯頓市威帕路2823號 4. 美國德州金伍市塞卡莫溪路5219號 5. 美國德州哥倫比亞市布拉登巷210號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商蜆殼國際研究所
	籍 貫 (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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(一)

發明說明

本發明係關於製備聚合體之一種方法。更特定言之，本發明係關於製備不對稱輻射形聚合體之一種方法。

此時以前，已提出製備不對稱輻射形聚合體之若干方法。如於先前技藝中著稱者，輻射形聚合體包含自一種核向外延伸之三條或三條以上臂。通常，不對稱輻射形聚合體包含至少二種相異之聚合體之臂，此等聚合體可對於化學組成、結構及 / 或分子量變動。於時常使用以製備不對稱聚合體之方法中，一項主要之差異在於一種偶合劑之選擇，此種偶合劑形成輻射形聚合體之核。雖然有時可變動，但是偶合劑可包含一個固定數目之官能部位諸如於美國專利第3,281,383號；第3,598,884號；第3,639,517號；第3,646,161號；第3,993,613號及第4,086,298號中教導之偶合劑，或者偶合劑本身可係於偶合反應期間聚合之一種單體諸如，例如，於美國專利第3,985,830中教導者。

就大體而論，及當使用此時以前提出之方法之一種製備一種不對稱聚合體時，首先製備以所需要之比例包含各種聚合臂之一種聚合臂之摻合物，然後將聚合臂之摻合物加入偶合劑中或者將偶合劑加入聚合臂之摻合物中。因此，此等方法造成平均具有於不對稱聚合體中所需要數目之每種臂之一種產品之製造。然而，於此種方式中與製造不對稱聚合體相關之實際問題係，獲得之產品實際上係所有可能之產品之一種統計之分布。

五、發明說明(—2)

最近，已發現可藉臂與一種非一可聚合之偶合劑連續地結合而製造一種較一致之不對稱聚合體。此種方法利用與偶合劑結合之第一個臂將與在偶合劑上其次最活性之部位反應等等之事實。此種方法係揭示於歐洲專利申請案第0314256號中。此種方法之一項缺點係，與偶合劑偶合之最後之臂，即，與最低反應性之偶合劑部位偶合之其等臂進行很緩慢及可能花費甚至數小時以完成不對稱聚合體之製備。因此，當製備一種相對地一致之不對稱聚合體時，加速偶合反應至完成之一種方法之需要，咸信係容易明白的。

目前已發現，製備不對稱聚合體之先前技藝方法之前述及其他缺點可用本發明之製備不對稱輻射形聚合體之方法避免或至少重大地減少，及藉以提供製備不對稱輻射形聚合體之一種改良之方法。因此，提供製備不對稱輻射形聚合體之一種改良之方法係本發明之一項目的。提供此種改良之方法，其中在聚合體內臂之相對分布係控制在一種相當狹窄之範圍內，係本發明之另一項目的。提供此種改良之方法，其中於不對稱聚合體內相異臂之偶合可於相當短暫之時間間隔內完成，係本發明之另一項目的。由記載於下文中之本發明之說明及由其包括之實例，前述及其他之目的與優點將成為明白的。

根據本發明，於一種方法中達成前述及其他之目的與優點，其中包含於不對稱輻射形聚合體內之相異之臂係連續地與偶合劑接觸，及於順序中最後之臂與非一可聚合之偶

五、發明說明(-3)

合劑接觸之前或其後，立刻將一種適合之極性化合物加入。就大體而論，偶合之順序將係藉在最後產品中每個臂尋求之相對數目控制，於是計畫提供較多數目臂之聚合體首先與偶合劑接觸，計畫提供其次最多數目臂之聚合體第二地與偶合劑接觸，計畫提供再其次最多數目臂之聚合體第三地與偶合劑接觸等等。倘若所有或某些聚合體臂係計畫以相等數目存在於不對稱輻射形聚合體產品中，則此等臂之加入之順序係不重要的。

於是，本發明係關於製備一種不對稱輻射形聚合體之一種方法，此種方法包含下列之步驟：

- (a) 將具有一個單一反應之端基之一種第一種聚合體及除了最後聚合體以外之任何隨後之聚合體，與包含多個官能基之一種非一可聚合之偶合劑接觸，偶合劑將與反應之端基反應致使於該聚合體與非一可聚合之偶合劑之間之反應實質上進行至完成，該任何隨後之聚合體係與該第一種聚合體相異；
- (b) 將係與該第一種及任何隨後之聚合體相異、具有一個反應之端基之最後之聚合體與一種極性化合物於某些條件下接觸，極性化合物具有於一種共軛二烯烴與來自步驟(a)之反應產品之聚合反應期間改變乙烯基之數量之能力致使於該最後之聚合體與在偶合劑上殘留之反應基之間之反應實質上進行至完成；及
- (c) 回收一種不對稱輻射形聚合體。

對於化學組成、結構及 / 或分子量，聚合臂可相異。於

五、發明說明(4)

本發明之方法中，相異之臂係連續地與一種非一可聚合之偶合劑接觸及於最後之偶合反應期間之某點將一種適合之極性化合物加入。當計畫存在於不對稱輻射形聚合體產品中之一種聚合體之臂之數目係於比一種或一種以上其他之聚合體臂較多之數目時，計畫以較多數目存在之聚合體將首先與非一可聚合之偶合劑接觸。其次計畫以其次較多數目存在之聚合體將與非一可聚合之偶合劑接觸，及計畫以最少數目存在之聚合體將最後與非一可聚合之偶合劑接觸，而於此種最後聚合體臂之偶合期間之某點將適合之極性化合物加入。當然將須注意，計畫以提供於不對稱聚合體產品中任何數目之臂之聚合體，本身可係相異之聚合體之一種混合物。於計畫以較多數目存在之臂與偶合劑之反應完成或至少幾乎完全完成後，其產品將與計畫以其次最多數目存在之臂接觸及容許此種反應進行直到完成或至少幾乎完全完成，並且此種方法將繼續直到最後之聚合臂與接觸劑接觸為止。當兩種或兩種以上臂係計畫以相同數目存在時，此等臂與偶合劑接觸之次序係不重要的，及此等臂之每一種可以任何次序加入。

就大體而論，可使用本發明之方法用包含一個反應之端基之任何聚合體以製備不對稱輻射形聚合體，反應之端基將與包含在一種選擇之非一可聚合之偶合劑中一個或一個以上之官能基反應。特定言之，此種方法係適合於自包含一個單一末端金屬離子之所謂“活”聚合體，製備不對稱輻射形聚合體。因此，使用於製備中之非一可聚合之偶合劑

五、發明說明()

修正

年 月 日
83.12.14 補充

必須包含至少三個官能基，此等官能基將與聚合體於金屬離子之部位上反應。如於先前技藝中熟知的，“活”聚合體係包含至少一個活性基之聚合體，諸如直接地鍵結於一個碳原子上之一種金屬原子。“活”聚合體係經由陰離子聚合反應而容易地製備。特定言之，由於本發明係很適合於使用“活”聚合體以生成其臂之不對稱輻射形聚合體之製備，因此本發明將關於此種聚合體敘述。然而，將須注意，本發明只要選擇之非一可聚合之偶合劑包含官能基，此等官能基對於包含在聚合體中之反應之部位係反應性的，則本發明對於具有相異之反應基之聚合體將係相等有用的。

當然，包含一個單一之端基之“活”聚合體於先前技藝中係熟知的。製備此等聚合體之方法係，例如，於美國專利第3,150,209號；第3,496,154號；第3,498,960號；第4,145,298號及第4,238,202號中教導。製備可使用於本發明之方法中之嵌段共聚體之方法係，例如，於美國專利第3,231,635號；第3,265,765號及第3,322,865號中教導。就大體而論，以在前述之專利中教導之方法製造之聚合體可係包含自4至12個碳原子之一種或一種以上之共軛二烯烴之聚合體諸如1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、甲基戊二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯及其類似物之聚合體，較佳地使用包含自4至8個碳原子之共軛二烯烴。根據至少某些之此等專利之揭示，於共軛二烯烴中一個或一個以上之氫原子可用鹵素取代。經由此等方法製造之聚合體亦可係一種或一種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (○)

修正
12.14 補充

以上之前述共軛二烯烴與一種或一種以上之其他單體之共聚體，特定言之其他單體係單烯基芳香烴單體諸如苯乙烯、各種烷基經取代之苯乙烯，烷氧基經取代之苯乙烯、烯基苯及其類似物。於本發明中亦係有用之單烯基芳香烴之同元聚合體及共聚體，可經由揭示於前述專利中之方法製備，特定言之揭示於美國專利第 3,150,209 號；第 3,496,154 號；第 3,498,960 號；第 4,145,298 號及第 4,238,202 號中之方法。當聚合體產品係一種無規 (random) 或強化 (tapered) 之共聚體時，雖然於某些案例中可將較快速反應之單體緩慢地加入，但是通常將聚合體於同時加入，而當產品係一種嵌段共聚體時，使用以生成個別之嵌段之單體係連續地加入。

就大體而論，於本發明之方法中作為臂之有用之聚合體可經由在一種適合之溶劑中於自 -150°C 至 300°C 範圍內之溫度下，較佳地於自 0°C 至 100°C 範圍內之溫度下將一種單體或一種以上單體與一種有機鹼金屬化合物接觸而製備。特定言之，有效之聚合反應引發劑係具有一般化學式：



之有機鋰化合物，其中之，

R 係具有自 1 至 20 個碳原子之一種脂肪族、環脂族、烷基經取代之環脂族、芳香族或者烷基經取代之芳香族烴自由基，及 Li 係鋰。

就大體而論，於本發明之方法中作為臂有用之聚合體將具有在自 1,000 至 500,000 範圍內之重量平均分子量，及當

(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)

年 月

83.12.14 補充

聚合體係一種或一種以上之共軛二烯烴與一種或一種以上之其他單體之一種共聚體時，共聚體將包含自 1 重量百分比至 99 重量百分比之單體二烯烴單元與自 99 重量百分比至 1 重量百分比之其他單體單元。就大體而論，相異之聚合體臂將係分別製備及分別保存，直到每一種連續地與一種非一可聚合之偶合劑接觸為止。當使用一種嵌段共聚體時，共軛二烯烴嵌段之重量平均分子量將係在自 1,000 至 500,000 之範圍內及其他單體嵌段之重量平均分子量將係在自 1,000 至 500,000 之範圍內。

就大體而論，於先前技藝中已知，於藉將其與一種活聚合體接觸而生成一種輻射形聚合體中 useful 之任何非聚合之偶合劑，可使用於本發明之方法中。就大體而論，適合之非一可聚合之偶合劑將包含於金屬—碳鍵上將與“活”聚合體反應之三個或多於三個之官能基。然而，本發明之方法將，至少理論上，改良在具有任何數目之臂之一種不對稱輻射形聚合體中相異臂之相對分布，當偶合劑包含與活聚合體之金屬—碳鍵反應之自 3 至 12 個官能基、及較佳地彼等偶合劑包含自 3 至 6 個官能基時，此種方法提供重大之改良。代表性之偶合劑包括，但不限於 SiX_4 ， RSiX_3 ， HSiX_3 ， $\text{X}_3\text{Si-SiX}_3$ ， $\text{X}_3\text{Si-O-SiX}_3$ ， $\text{X}_3\text{Si-(CH}_2)_x\text{-SiX}_3$ ， $\text{R-C(SiX}_3)_3$ ， $\text{R-C(CH}_2\text{SiX}_3)_3$ ， $\text{C(CH}_2\text{SiX}_3)_4$ 及其類似物，特定言之包含自 3 至 6 個官能基者。於前述之化學式中，每個大寫字母之 X 可，分別地，係氟、氯、溴、碘、烷氧自由基、羧酸自由基、氫基及其類似物，R 係具有 1 至

(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)

10個碳原子，較佳地自1至6個碳原子之一種烴自由基；及X係自1至6之一個整數。特定言之，有用之偶合劑包括四鹵素化矽諸如四氟化矽、四氯化矽、四溴化矽及其類似物。

就大體而論，在用本發明之方法製備之不對稱輻射形聚合體中作為臂有用之“活”聚合體將在自0℃至100℃之範圍內之溫度、在自1巴(0表讀磅每平方吋)至8巴(100表讀磅每平方吋)之範圍內之壓力下與非一可聚合之偶合劑接觸，及於每個步驟中將維持接觸直到於臂與非一可聚合之偶合劑之間之反應完成或至少幾乎完全完成，通常耗費在自1至120分鐘之範圍內之一段時間。雖然本發明人不希望受任何特定之理論限制，咸信當包含在非一可聚合之偶合劑中之官能基數目因與包含在“活”聚合體中之一種金屬碳鍵之反應而減少時，由於包含在非一可聚合之偶合劑中之官能基之反應性逐漸地變成較低活性，因此本發明之方法造成一種改良之相對臂分布。然後，藉一種適合之極性化合物之添加而加速於非一可聚合之偶合劑中最後之官能基之緩慢反應。當然，咸信此種減低之活性主要係由於聚合體部分在非一可聚合之偶合劑上之併合之進行而造成之位阻現象(steric hindrance)所產生。因此，不論非一可聚合之偶合劑最初包含多少官能基及此種最後之偶合部位之反應性可經由一種合適之極性化合物之添加而重大地改良，於殘留在非一可聚合之偶合劑上之帶有官能基之每個原子上最後之官能部位將係最低反應性的。當然，將須注

五、發明說明(-9)

意，當包含於不對稱輻射形聚合體中臂之總數目之僅一部分係最初與非一可聚合之偶合劑接觸時，臂對於較強反應之官能基將較容易接近，及因此主要地將於此等基上反應。相似地，與已部分地反應之非一可聚合之偶合劑接觸之臂之其次部分將再度係較可能與殘留之官能基之其次最強反應者反應，及此種進行將繼續直到當所有官能基反應之時為止。因此，當用相異之臂之連續添加偶合時，此種反應性之差異鉅大地增加生成之每種不對稱輻射形聚合體將具有各種臂之所需要之數目之可能性。特定言之，本發明之方法對於一種不對稱聚合體之製造係有用的，於其中在帶有官能基之每個原子上之一種特定之聚合體之一種單一之臂係需要的。因此，除了極性化合物之添加以外，此種臂與於非一可聚合之偶合劑中最弱反應之官能基將最後接觸然後將反應。

就大體而論，當與非一可聚合之偶合劑接觸時，經由本發明之方法製造之不對稱輻射形聚合體中作為臂有用之聚合體將係於溶液中。適合之溶劑包括於聚合體之溶液聚合反應中有用者，及包括脂肪族、環脂族、烷基經取代之環脂族、芳香族與烷基經取代之芳香族烴與其混合物。因此，適合之溶劑包括脂肪族烴諸如丁烷、戊烷、己烷、庚烷與其類似物，環脂族烴諸如環己烷、環庚烷與其類似物，烷基一經取代之環脂族烴諸如甲基環己烷、甲基環庚烷與其類似物，芳香族烴諸如苯及烷基一經取代之芳香族烴諸如甲苯、二甲苯與其類似物。由於在以本發明之方法製造

五、發明說明(10)

不對稱輻射形聚合體中 useful 之聚合體，在帶有官能基之每個原子上將包含一種單一之末端反應基，因此於不對稱輻射形聚合體之製備中使用之聚合體在製備之後將保持於溶液中而不去活性反應之活部位。就大體而論，可將偶合劑加入聚合體之一種溶液中或者可將聚合體之一種溶液加入偶合劑中。就大體而論，以總溶液為基準，於偶合期間聚合體含量將係在自 1% 至 30% 重量比之範圍內。有趣地，由於在偶合反應之前聚合臂之聚合反應已完成，因此於本發明之方法中聚合臂之微結構將不改變。

就大體而言，適合於二烯烴聚合體中增加乙烯基含量之任何已知之極性化合物，將係適合於增加在本發明之方法中使用之非一可聚合之偶合劑之二烯烴聚合體反應部位之活性。適合之極性化合物包括路以士鹼。因此，適合之極性化合物包括醚類諸如二乙醚、二丁醚、四氫呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二丁醚、二噁烷、二縮三乙二醇醚、1,2-二甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,2,3-三乙氧基苯、1,2,3-三丁氧基苯、1,2,4-三乙氧基苯及其類似物。適合之極性化合物亦包括第三胺類諸如三乙胺、三丁胺、N,N,N',N'-四甲基伸乙基二胺及其類似物。適合之極性化合物包括各種吡啶及吡咯啶化合物諸如二吡啶基乙烷、二吡咯啶基乙烷及其類似物。

就大體而論，適合之極性化合物對於單醚類將以在自 0.1 至 20% 重量比、而對於二-與多醚類及對於胺類將以在

五、發明說明(11)

自 10 至 1000 百萬分點之範圍內之濃度使用。

製備本發明之不對稱輻射形聚合體之方法將包含多項步驟。於第一項步驟中，包含一種單一之末端反應基之一種聚合體將與包含多個官能基之一種非一可聚合之偶合劑接觸，此等官能基對於聚合體之端基係反應性的。於最初之接觸之後，聚合體與非一可聚合之偶合劑將繼續接觸一段足夠之時間以容許完成或至少幾乎完全完成非一可聚合之偶合劑與聚合體之反應。於第二項或隨後之步驟中，來自先前步驟之反應生成物將與一種聚合體之一種溶液組合，此種聚合體係與在先前步驟中使用之聚合體不同。聚合體之間之差異可係於包括相對之化學組成、結構、分子量或其類似物之化學組成。於第二項或隨後之步驟中，將繼續聚合體與來自先前步驟之反應生成物之間之接觸，直到聚合體與非一可聚合之偶合劑之官能基之間之反應完成或至少幾乎完全完成。除了製備之最後步驟以外，於所有步驟中控制與非一可聚合之偶合劑接觸之聚合體之數量致使，通常地，所需要數目之此種臂係併合入實際上生成之每種不對稱輻射形聚合體之核中，將係重要的。於最後之步驟中，只要足夠數量之聚合體與使用之偶合劑中所有殘留之官能基反應，則使用之聚合體數量之小心控制係不如此重要。事實上，將時常使用少量過量之最後聚合體以增加與此種聚合體之偶合反應速率。然而，倘若使用之聚合體係不容易自不對稱輻射形聚合體可分離，及倘若此種聚合體在最後產品中之存在係不良的，則應注意以保證使用和殘

五、發明說明 (12)

留之官能基成比例之化學計量數量之最後聚合體。就大體而論，雖然當極性化合物係於最後步驟之開始加入時，將實現最大之利益，但是可於第一次偶合反應完成之後或者於最後之偶合反應期間之任何點將極性化合物加入。因此，剛剛於最後之偶合步驟之前或者其開始時，極性化合物之加入係較佳的。

本發明之不對稱輻射形聚合體可使用於具有相同之平均相對臂結構之不對稱輻射形聚合體可使用之任何用途中。因此，適合之主要用途包括工程熱塑型塑膠之衝擊性改變、未飽和之熱固型聚酯之衝擊性改變、黏合劑及類似物。亦可使用不對稱聚合體以製備一種高衝擊性聚苯乙烯或一種高光澤、高衝擊性聚苯乙烯。

根據本發明之一個較佳之具體實施例，將使用本發明之方法，以一種雙步驟方法製備具有兩種相異聚合體之合計三種或四種臂之一種不對稱輻射形聚合體。於較佳之具體實施例中，一種臂將係僅包含共軛二烯烴之一種聚合體，而另一種臂將係包含至少一種共軛二烯烴聚合體之一種嵌段與至少於製備活聚合體中 useful 之另一種單體之一種嵌段之一種嵌段共聚體。於一個最佳之具體實施例中，另一種單體將係一種單烯烴基芳香烴。於一個另外之更佳具體實施例中，共軛二烯烴聚合體將係丁二烯或異戊二烯之一種同元聚合體，及嵌段共聚體將包含至少一種共軛二烯烴同元聚合體之一種嵌段而嵌段共聚體之至少一種其他之嵌段將係聚苯乙烯之同元聚合體。於較佳之具體實施例中，共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

修正

補充

年 月 日
83.12.14

軛二烯烴聚合體將具有在自 10,000 至 100,000 範圍內之重量平均分子量及嵌段共聚體將包含具有在自 10,000 至 100,000 範圍內之重量平均分子量之共軛二烯烴聚合體嵌段，而用其他單體製備之聚合體嵌段之重量平均分子量將係在自 5000 至 100,000 範圍內。共軛二烯烴聚合體臂及嵌段共聚體臂皆將係包含鍵結於一種末端碳原子上之一種單一之鋰原子之活聚合體。當不對稱聚合體包含三種臂時，共軛二烯烴臂對嵌段共聚體臂之比例將係在自 2:1 至 1:2 之範圍內，及當不對稱輻射形聚合體包含四種聚合體臂時，僅包含共軛二烯烴單體單元之臂對嵌段共聚體臂之比例將係在自 3:1 至 1:3 之範圍內。於所有之較佳之具體實施例中，可使用包含與一個鋰碳鍵反應之三個或四個官能基之任何已知之非一可聚合之偶合劑。於一個最佳之具體實施例中，偶合劑將係甲基三氯化矽或四氯化矽。

於所有之較佳具體實施例中，當不對稱輻射形聚合體計畫包含比嵌段共聚體臂較多之共軛二烯烴聚合體臂時，偶合劑將係首先與共軛二烯烴聚合體接觸。當不對稱輻射形聚合體計畫具有較多之嵌段共聚體臂時，偶合劑將首先與嵌段共聚體接觸。於其等較佳之具體實施例中，其中共軛二烯烴聚合體臂之數目和嵌段共聚體臂之數目將係相同，接觸之次序係不重要的。

於所有之較佳具體實施例中，連續之偶合反應將在自 50℃ 至 80℃ 範圍內之溫度、在自 1 巴 (0 表讀磅每平方吋) 至 3.8 巴 (40 表讀磅每平方吋) 範圍內之壓力及在自 1 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

年 月 日
83.12.14 補充

120分鐘範圍內之名目停留時間下完成。於較佳之具體實施例中，於每個步驟中將使用化學計量數量之第一種聚合體臂及將使用自化學計量至小量過量之第二種聚合體。將以在自10至1000百萬分點範圍內之濃度使用正二甲氧基苯作為於所有之較佳具體實施例中適合之極性化合物。

已以本發明之一個較佳、最佳及另外更佳之具體實施例如此廣泛地敘述本發明，咸信參考下列之實例本發明將成為更加明白的。然而，將須注意，實例僅為舉例說明之目的而提供而不應解釋為限制本發明。

實例 1

於本實例中，使用本發明之方法，以二甘醇二乙醚(dioxo)製備二種不對稱輻射形聚合體。聚合體係使用四氯化矽作為偶合劑而製備。經由首先將具有22,000之重量一平均分子量之一種聚丁二烯同元聚合體與四氯化矽於70-72°C之溫度、及2.5-3巴(20-30表讀磅每平方吋)之壓力下組合而製備聚合體。使用之聚丁二烯同元聚合體之數量係足夠準確地與聯結於四氯化矽之氯原子中之三個反應。於聚丁二烯同元聚合體與四氯化矽之反應幾乎完全完成之後，將反應生成物與10%過量之一種嵌段共聚體及以總溶液重量為基準之50百萬分點之dioxo組合。嵌段共聚體包含具有22,000分子量之聚丁二烯之單一同元聚合體嵌段及具有50,000分子量之苯乙烯之單一聚合體嵌段。10%過量意指使用高於與在最初四氯化矽上所有存留之氯基反應所需要之嵌段共聚體之10%過量。嵌段共聚體及醚係於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

年 月 日
83.12.14

70-72°C之溫度和2.5-3.8巴(20-40表讀磅每平方吋)之壓力下，與來自第一項步驟之反應生成物組合。在嵌段共聚體之反應期間及其後，於10分鐘、60分鐘及24小時取樣反應生成物，以測定偶合效率。偶合效率係意指實際上進入不對稱聚合體之嵌段共聚體之數量除以使用之嵌段共聚體之總數量。由於使用10%過量之嵌段共聚體，因此於無誤差計量條件下可實現之最高偶合效率係91%。於第一次運轉中，測定偶合效率係於10分鐘66.8，於60分鐘68.4與於24小時70.9，及於第二次運轉中在三個時間試驗者分別係73.7，85.8，與86.0。

實例 2

於本實例中，使用本發明之方法以正二甲氧基苯(ODMB)作為鏈而製備一種不對稱輻射形聚合體。經由首先將足夠數量之相同於在實例1中使用之一種聚丁二烯同元聚合體，足夠與聯結於四氯化矽之氯原子之三個反應，與四氯化矽組合而製備不對稱輻射形聚合體。於聚丁二烯同元聚合體與四氯化矽之反應至少幾乎完全完成之後，然後將反應生成物與相同於在實例1中使用之一種嵌段共聚體及100百萬分點之ODMB組合。在相同於在實例1中使用之條件下，將嵌段共聚體及鏈加入反應生成物中，及亦於10分鐘、60分鐘與24小時取樣反應生成物，以於每個此等時間測定偶合效率。適合之分析測定，於試驗之三個時間之偶合效率分別係92.4，92.7及92.7。

實例 3

五、發明說明(16)

於本實例中，除了200百萬分點ODMB取代於實例2中使用之100百萬分點ODMB以外，使用本發明之方法以如描述於實例2中相同之方式製備兩種不對稱聚合體。測定兩次運轉之偶合效率，於試驗之時間，分別係第一次運轉之90.5，90.7與90.8及第二次運轉之81.4，82.1與82.6。

實例 4

於本實例中，除了不使用醚以外，使用相同於以上段落中使用之聚合體及技藝製備四種不對稱聚合體。因此，本實例將提供於用醚完成之運轉與不用醚完成之運轉之間比較之一種基準。於三個時間分別地測定四次運轉之偶合效率如下：第一次運轉之26.7，79.1與89.6；第二次運轉之12.5，62.6與88.0；第三次運轉之29.4，81.7與85.3及第四次運轉之44.7，79.4及82.2。

為了方便，於實例1-4中完成之所有運轉之結果係摘述於下列之表1中。

表 1

偶合效率，%及時間

實例號數	運轉次數	10分鐘	60分鐘	24小時
1	1	66.8	68.4	70.9
	2	73.7	85.8	86.0
2		92.4	92.7	92.7
3	1	90.5	90.7	90.8
	2	81.4	82.1	82.6
4	1	26.7	79.1	89.6

五、發明說明 (17)

2	12.5	62.6	88.0
3	29.4	81.7	85.3
4	44.7	79.4	82.2

如自摘述於前述表中之數據之檢討將係明白，當使用一種醚時於10分鐘之轉化率(偶合效率)係顯著地較佳，及甚至當使用低至50百萬分點dioxo之濃度時此亦係真實。除了當使用100百萬分點ODMB時以外，於60分鐘使用與不使用一種醚之結果變成較接近，及此種結果建議，至少，用約100百萬分點之ODMB之一種最適合之濃度。關於此點，咸信用任何指定之醚之濃度與活性皆影響結果，及尋到任何醚之一種最適合之濃度應係可能的。然而，醚類之相對低之濃度係較佳的，以將不需要之副反應降至最低。

實例 5

以如在實例1-4中敘述之一種相當類似之方式，根據本發明之方法，使用開始活聚合體，如表列於表2中之偶合劑及極性化合物，製備不對稱輻射形聚合體。

表 2

<u>產 品</u>	<u>偶 合 劑</u>	<u>極 性 化 合 物</u>
3種臂之(SI) ₂ I	甲基三氯矽烷	100百萬分點ODMB
6種臂之(SI) ₂ I ₄	雙(三氯單矽烷基)	
	乙烷	300百萬分點ODMB
6種臂之(SI) ₂ I ₄	雙(三氯單矽烷基)	
	乙烷	300百萬分點DIOXO

五、發明說明(18)

4種臂之(SB)B₃ 四氯化矽

100百萬分點 DIOXO

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 製備不對稱輻射形聚合體之方法)

一種製備不對稱輻射形聚合體之方法，其中之相異之聚合臂(polymeric arms)連續地與一種非一可聚合之偶合劑接觸。於方法中最後步驟之接觸，此項步驟頻繁地但非必要時常將係方法中之第二步驟，將係於一種極性化合物之存在下進行，此種極性化合物係適合於一種共軛二烯烴聚合體之聚合反應期間增加在一種共軛二烯烴聚合體中乙烯基含量之數量。使用之方法使製造之數種不對稱輻射形聚合體之相對之聚合臂分布變窄、及重大地增加具有聚合臂之所需要之比例之總產品數量，並且於相對地短之反應時間內達成此種目的。於先前技藝中已知，在不對稱輻射形聚合體之製造中係有用之任何非一可聚合之偶合劑可使用於本發明之方法中，但具有自3至約12個官能基之非一可

英文發明摘要(發明之名稱: METHOD FOR PREPARING ASYMMETRIC RADIAL POLYMERS)

A method for preparing asymmetric radial polymers wherein the different polymeric arms are contacted sequentially with a non-polymerizable coupling agent. Contacting of the final step in the process, which frequently but not necessarily always will be the second step in the process, will be carried out in the presence of a polar compound suitable for increasing the amount of vinyl content in a conjugated diolefin polymer during polymerization thereof. The method used narrows the relative arm distribution of the several asymmetric radial polymers produced and significantly increases the amount of total product having the desired ratio of polymeric arms and accomplishes this objective in relatively short reaction time. Any non-polymerizable coupling agent known in the prior art to be useful in the production of asymmetric radial

附註: 本案已向美

國(地區)申請專利、申請日期:

案號:

1991.10.28 783441

四、中文發明摘要（發明之名稱：_____）

聚合之偶合劑係最有效的及具有 2 或 3 個官能基之非一可
 聚合之偶合劑係最佳的。通常，有用之極性化合物係選自
 包括醚類、第三級胺類、吡啶及吡咯啉化合物。

英文發明摘要（發明之名稱：_____）

polymers may be used in the method of this invention but non-
 polymerizable coupling agents having from 3 to about 12 functional
 groups are most effective and non-polymerizable coupling agents
 having 2 or 3 functional groups are most preferred. Useful polar
 compounds are, generally, selected from the group consisting of
 ethers, tertiary amines, pyridine and pyrrolidene compounds.

附註：本案已向

國（地區）申請專利、申請日期：

案號：

六、申請專利範圍

修正
補充
85年1月1日

1. 一種製備不對稱輻射形聚合體之方法，該聚合體係含衍生自共軛二烯烴及／或單烯基芳香烴之聚合臂，該方法包含下列之步驟：
 - (a) 令具單一反應端基之一第一種聚合體及除了最後一種聚合體以外之任何隨後聚合體與一非可聚合之含矽偶合劑接觸，該第一種聚合體一般係所欲於不對稱聚合體中形成最多臂數者，該偶合劑係含4至12個將與該反應端基反應之官能基，該接觸係使該等聚合體與該非可聚合偶合劑之反應實質上完全，該任何隨後聚合體係異於該第一聚合體；
 - (b) 令異於該第一及任何隨後聚合體、且具一反應端基之最後一種聚合體與步驟(a)之反應產物接觸，該接觸係於濃度為0.001重量%至20重量%之醚存在下、在0至100℃之溫度及1至8巴之壓力下進行，該接觸係使該最後一種聚合體與偶合劑之剩餘反應基之反應實質上完全；聚合體在偶合期間相對於總溶液之含量為1至30重量%；及
 - (c) 回收所得之不對稱輻射形聚合體。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該偶合劑包含3或6個官能基。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵為使用以生成臂之聚合體係僅包含經聚合之共軛二烯烴之聚合體及包含至少一種單烯基芳香烴聚合體嵌段、與至少一種共軛二烯烴聚合體嵌段之嵌段共聚體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其特徵為該共軛二烯烴臂係選自丁二烯與異戊二烯之共軛二烯烴之同元聚合體、該單烯基芳香烴係苯乙烯且該共軛二烯烴聚合體嵌段係選自丁二烯與異戊二烯之共軛二烯烴之同元聚合體。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其特徵為該第一種聚合體係一種活聚丁二烯且該第二種聚合體係含至少一種聚苯乙烯嵌段與至少一種聚丁二烯嵌段之活嵌段共聚體。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其特徵為使用於步驟(a)中之該第一種聚合體係異戊二烯之同元聚合體且使用於步驟(b)中之聚合體係包含至少一種聚苯乙烯嵌段與至少一種聚異戊二烯嵌段之嵌段共聚體。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該醚係選自二乙醚、二丁醚、四氫呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二丁醚、二噁烷、二縮三乙二醇醚、1,2-二甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,3-三乙氧基苯、1,2,3-三丁氧基苯、1,2,4-三乙氧基苯及1,2,4-三甲氧基苯。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵為使用一種多官能之醚。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線