

204354

公告本

申請日期	81.05.20
案號	81103938
類別	68F 7/60, 36/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱 創作	中文	聚合物之製法
	英文	PROCESS FOR POLYMER PREPARATION
二、發明人 創作	姓名	1.瑪格莉莎·喬安娜·凱西莉亞·瑪莉亞·古柏 2.瓊安尼斯·康奈利斯·馬利亞·凡·德·阿藍
	籍貫 (國籍)	荷蘭
	住、居所	荷蘭阿姆斯特丹市貝胡斯路3號
三、申請人	姓名 (名稱)	荷蘭商規殼國際研究所
	籍貫 (國籍)	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特命30號
	代表人 姓名	翁諾·亞伯斯

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明是有關於由至少一種或多種共軛雙烯製成聚合物的製備方法以及有關於所製備得到的聚合物。而聚合物的製備乃是在含有一種有機鋰起始劑 (organo-lithium initiator) 的存在下製備，更特別是在含有結構改質劑 (structure modifier) 的存在下來製備此聚合物。

在有機鋰起始劑和結構改質劑的存在下來製備以共軛雙烯為主體的聚合物為大家所廣知，且一般被引用在包含一種或多種烴類溶劑化合物的反應介質中，而此烴類溶劑化合物如：如線性，側鏈 (branched) or 環脂肪族 (cycloaliphatic) 的化合物，或是芳香族化合物 (aromatic compounds)。

藉由前文所描述的方法而製得的共軛雙烯單聚合物和共聚物其一般的特性為平均大約有60%或更多的共軛雙烯單元藉由1,2 加成或3,4 加成而聚合。在聚合物中已經藉由1,2 加成或是3,4 加成反應掉的雙烯單元百分比亦即在下文中所提到的乙烯基含量 (vinyl content)。在沒有結構改質劑存在下製得相關聚合物的乙烯基含量其平均範圍大約為10%。

過去已有許多的結構改質劑被提出，例如廣為所用的二甘醇二甲醚 (diethylene glycol dimethyl ether)，但當使用這些結構改質劑時經常會使聚合反應有過早終結的傾向以及對活性聚合物 (living polymer) 的偶合反應 (coupling reaction) 有干擾傾向。由於這些效應所造成的結果，使所製得的聚合物會比在沒有結構改質劑存在下

五、發明說明 (2)

製得的聚合物有較寬廣的分子量分佈，且同時有較低的單體轉化度和（或）偶合效率可被達成。不需要局限於任何理論或理論上的考慮，可以想得到的，這些缺點的原由也可以在質子性（protic）和其它極性化合物存在下陰離子聚合反應（anionic polymerization）的敏感度中所發現，而這些質子性和極性物質可以使活聚合物進行反應，亦即在下文中所提到的聚合物—活性化合物（polymer-reactive compounds）。在聚合反應期間，由於極性結構改質劑不夠穩定的結果，此種聚合物—活性化合物得可以形成，例如在原來位置形成。這些也被知道會發生在一些單二元醇和多元二元醇的烷基醚類中，特別是在甲基醚中（methyl ethers）。一種用來形成聚合物—活性化合物的更有潛在力的來源是蒸汽蒸餾方法，此方法一般應用在聚合物製備完成後將溶劑部份從其中分離出來，而這些溶劑部份可以在其後進一步的聚合反應程序中再被使用。在蒸汽蒸餾的條件下有些極性結構改質劑可以被轉換成一種或更多的聚合物—活性化合物。當此聚合物—活性化合物與將被移去的氫化二價碳（hydro-carbyl）溶劑大約有相同的沸點。並且在本質上與水不互溶時，此結果將會使聚合物—活性化合物也變成為氫化二價碳溶劑中的一部份，此被污染的氫化二價碳溶劑在被迴流到聚合物製備部份中之前需要先進行純化以移去聚合物—活性化合物，當然這在經濟上並不具有吸引力。有一些結構改質劑可以在蒸汽蒸餾時引發聚合物—活性化合物的形成，而且這

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

些化合物包含了將被迴流的烴類溶劑部份的潛在污染，這些均正如美國專利說明書 (U. S. Patent Specification) No. 3,580,895中所描述的，而此結構改質劑可以是原酸酯 (ortho-esters) 。

有一些結構改質劑在聚合反應和 (或) 蒸汽蒸餾時均是相當的穩定，亦即傳統的環醚類 (cyclic ethers) 。以包含有四氫呋喃 (tetrahydrofuran) 的環醚類為例，此化合物已知其只有存在高濃度下才有效用而且除此之外對於工業上規模 (industrial scale) 的使用並不是非常有吸引力，而這些環醚類在其環的結構上有 -O-C-O 基的存在。然而，美國專利說明書 No. 3,288,872 陳述在環結構上具有 -O-C-O 基的環醚類會強烈地抑制有機鹼金屬 (organo-alkali metal) 起始共軛雙烯的聚合反應，因此在使用上並不適當。

因此可以下結論的說在此有相當需要一種改進的方法以製備已結構改質的共軛雙烯為主的聚合物，例如：經由陰離子聚合反應所製得聚合物其所含的乙烯基含量可以與經由一種或多種前面所提的結構改質劑所製得的聚合物相比較，可以知道由陰離子聚合反應所製得聚合物在本質上沒有前面所提到的聚合物一活性化合物，因此本發明的問題是要去發展一種用來製備所謂結構改質的共軛雙烯聚合物的製備方法，而這不會受到前面所提的聚合物一活性化合物的存在或形成的干擾。

由多方面研究和實驗的結果，令人驚訝的可發現在選擇

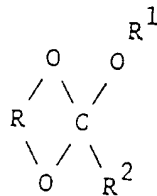
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (4)

性取代的二噁茂酮 (dioxolane) 型態化合物的存在下，可藉由陰離子聚合物反應程序來製備所謂的共軛雙烯聚合物，則前文中所提出的必備條件將可以達成。

關於本發明將提供一種用來製備已結構改質的共軛雙烯為主之聚合物的製備方法。此方法乃是將至少一種的共軛雙烯聚合而得，而且此聚合須在鈍性烴類稀釋劑 (inert hydrocarbon diluent) 中及在有機碱金屬起始劑化合物及具有下列分子式化合物的存在下行聚合反應，



在架橋中 R 是具有 2 至 4 個碳原子的次烴基架橋基， R^1 是具有 1 至 10 個碳原子的烷基 (alkyl group)，而 R^2 是是氫化二價碳基或是氫。

本發明的製程之主要優點乃是所製得的產物不具有前文所描述的聚合物一活性化合物。

在架橋中 R 最好是具有 4 個碳原子的次烴基，在架橋中並且也可以帶有一個或多個鈍性取代基 (inert substituents)，也就是這些取代基在聚合物製備條件下是鈍性的，例如：不會與活性聚合物物種反應者，如：烷基。

R^1 較佳者是具有不超過 4 個碳原子的低烷基，更佳者為

五、發明說明 (5)

乙基。氫化二價碳基 R^2 一般為烷基或芳香族烴基 (aryl group)，視其情況也可帶有一個或多個“鈍性”取代基，所謂的“鈍性”與前文中所提及的含義是相同的。較佳的 R^2 為甲基 (methyl group)。具有一般分子式 (I) 的較佳化合物為 2-乙氧基-2-甲基-4-乙基-1,3-二氧柒圈 (2-ethoxy-2-methyl-4-ethyl-1,3-dioxacycloheptane)。當具有分子式 I 的化合物其 R 是 2-乙基次乙基 (2-ethyl ethylene)， R^1 為乙基而 R^2 為甲基時，亦即 2-乙氧基-2-甲基-4-乙基-1,3-二噁茂酮 (2-ethoxy-2-methyl-4-ethyl-1,3-dioxolane) 為新奇的且會使本發明呈現另一種景觀。

具有一般分子式 I 的結構改質劑所引用的量以單體和烴類稀釋劑的總重量來計算其較佳的範圍為 10 至 1000 ppm，更佳的範圍為 50 至 850 ppm，烴類稀釋劑被引用本發明的製程中可以包含有具有 4 個至 10 個碳原子的脂肪族 (aliphatic)、環脂肪族 (cycloaliphatic) 和芳香族烴類 (aromatic hydrocarbons) 或其以上之混合物，其例證為正己烷 (n-hexane)、正庚烷 (n-heptane)、環戊烷 (cyclopentane)、環己烷 (cyclohexane)、2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-trimethylpentane)、苯和甲苯或以上之混合物。其中環己烷和環戊烷在本發明製程的使用上是較佳的稀釋劑。一般所使用烴類稀釋劑的量若以稀釋的量計算時為至少 100 部份，且其更佳的范围

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (6)

為以重量計每100部份的單體可以有200—1500部份的稀釋劑。

本發明中所使用的有機碱金屬起始劑一般為對每一個分子具有一個或更多個鋰原子的氫化二價碳基鋰化合物 (hydrocarbyl-lithium compound)。較佳的氫化二價碳基鋰化合物為單鋰化合物。氫化二價碳基一般為具有1—20個碳原子的脂肪族、環脂肪族或芳香族的氫化二價碳基，例如：甲基，正丁基 (n-butyl)、二級丁基 (sec-butyl)、苯基 (phenyl) 和萘基 (naphthyl)；而二級丁基鋰 (sec-butyllithium) 將是較佳的氫化二價碳基鋰起始劑。

本發明中所引用的共軛雙烯單體一般為具有4—8個碳原子，且其可以包含有如下的化合物：1,3—丁二烯 (1,3-butadiene)、異戊二烯 (isoprene)、戊二烯—[1,3] (piperylene) 和2,3—雙甲基—1,3—丁二烯；其中的1,3—丁二烯和異戊二烯將是較佳的共軛雙烯。

根據本發明的製程可以製得聚合物包含有共軛雙烯單聚合物，如：聚丁二烯 (polybutadiene) 和聚異戊二烯 (polyisoprene)；共軛雙烯共聚物，諸如含有1,3—丁二烯和異戊二烯之具有至少二種共軛雙烯的不規則共聚物 (random copolymer) 和團聯共聚物 (block copolymer)；或是共聚物中包含至少一種共軛雙烯和至少一種可進行陰離子聚合的化合物。此種可聚合化合物

五、發明說明 (7)

之較佳類別為單烯基芳香族烴類 (monoalkenyl aromatic hydrocarbons) 和包含有苯乙烯以及有環取代基的苯乙烯，諸如：3-甲基苯乙烯 (3-methylstyrene)、4-正丙基苯乙烯 (4-n-propylstyrene)、4-環己基苯乙烯 (4-cyclohexylstyrene)、4-癸基苯乙基 (4-decylstyrene)、4-對位-甲基苯基苯乙烯 (4-p-tolylstyrene)、 α -甲基苯乙烯 (α -methylstyrene) 和乙烯基萘 (vinyl naphthalene)。而苯乙烯乃是較佳的單烯基芳香族烴類。以具有至少一種共軛雙烯和至少一種單稀基芳基族化合物的共聚物為例，其包含有至少一種共軛雙烯和至少一種單烯基芳香族化合物的不規則共聚物和團聯共聚物。特別是團聯共聚物，例如具有丁二烯和苯乙烯或是異戊二烯和苯乙烯的雙、參和多元團聯共聚物，相同地由前面所述單體的組合也可形成錐狀團聯共聚物 (tapered block copolymers)。團聯共聚物包含有線性和側鏈團聯共聚物。例如具有共軛雙烯之較佳參團聯共聚物包括有 BIB，SBS 和 SIS 參團聯共聚物，其中 B、I 和 S 分別代表聚 1,3-丁二烯、聚異戊二烯和聚苯乙烯團聯。線性團聯共聚物可以藉由連續的聚合反應技術或是連續聚合反應技術與引用雙官能基偶合劑 (difunctional coupling agent) 之偶合技術相結合而製得。側鏈團聯共聚物可藉由連續聚合反應與引用具有偶合官能基數 ≥ 3

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (8)

的偶合劑偶合技術相結合而製得，或是引用對每分子至少有 3 個鋰原子的有機鋰化合物時則只需要連續聚合反應即可製得側鏈團聯共聚合物。

以不規則共軛雙烯單烯基芳香族化合物為主的共聚合物可藉由在共軛雙烯和單烯基芳香族化合物的存在下引發聚合反應而製得，其可被一團地、半團地或連續性地引發作用。

聚合反應一般可被引發的溫度範圍為 10 至 100 °C，較佳的溫度範圍為 30 至 80 °C。

當聚合反應進展到所預期的轉化度時，則反應可以藉由一般已知的技藝來終止之。可選擇地，活聚合物也可以利用雙或多官能基的偶合劑來進行偶合，而偶合劑也決於所要製備的偶合聚合物的型態亦即線性或是側鏈聚合物。雙溴乙烷 (dibromoethane) 為廣為所知的雙官能基偶合劑，然而己二酸二乙酯 (diethyl adipate)、 CH_3SiCl_3 和 SiCl_4 是最常用來做為多官能基偶合劑。偶合劑所使用的量大大地決定於其官能基數；雙官能基偶合劑一般所使用的範圍為對每莫耳碱金屬起始劑有 0.25 至 0.75 莫耳的偶合劑，然而多官能基偶合劑一般所使用的量的範圍為對每莫耳的碱金屬起始劑即有 0.1 至 0.5 莫耳偶合劑。

在一般分子式 I 架橋中的次烴基架橋基 R 具有 4 個碳原子時則在此一般分子式為 I 的結構改質劑存在下所製得聚合物的乙烯基含量將會有很大範圍的變化。另一方面，當架橋中的架橋基 R 只具有 2 個或 3 個碳原子時，則結構改

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

質劑的活性是相當低的，如此的結構改質劑一般則需要較高的最低限度濃度 (higher minimum concentration) 和 (或) 聚合反應時的較低溫度來引發作用。雖然一般的喜好均是以一般分子式 I 的結構改質劑，若考慮可得到的相當高的乙烯基含量，則架橋中的 R 為具有 4 個碳原子。而在架橋中只具有 2 或 3 個碳原子的相關結構改質劑其使用上的優點為用來製備具有相當低乙烯基含量的結構改質聚合物，例如：其範圍為 ≥ 10 至 25%，若超過這些範圍的乙烯基含量將不被接受。

分子式 I 的化合物除了具有結構改質性質外，其在共聚合反應中也會有大家所熟知的路易士碱 (Lewis bases) 的不規則效應 (randomizing effect)，例如：苯乙炔和 1, 3 丁二烯的共聚合反應。以上的現象在美國專利說明書 No. 4, 530, 985 中已有描述。

藉由本發明製程所製備的聚合物可以方便地被使用，或是視情況而定可以與其它聚合物進行摻合 (blends)，而這些聚合物有很寬廣的應用範圍，如：黏著劑 (adhesives)，可穿在腳上的東西之組成 (footwear composition) 和 U.V 可硬化組成 (U.V curable composition)。除此之外，也有許多此類聚合物可藉由已知的製程而可以有利地被選擇性的氫化，如此可製得本質上不含有有乙烯系不飽和基的聚合物。

本發明的另一方面是有關於具有一般分子式 I 的新奇化合物的製備方法，如：2-乙氧基-2-甲基-4-乙基

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (10)

— 1, 3 — 二噁茂酮。此化合物可以在酸性催化劑 (acidic catalyst) 存在下和較高溫度下包含有原醋酸三乙酯 (triethylorthoacetate) 和 1, 2 丁二醇反應的程序中而方便地被製得。酸性催化劑如對位一甲苯磺酸 (p-toluene sulfonic acid), 溫度如 110 °C 以除去乙醇的共產物。

在不限制發明範圍下, 本發明將藉由以下的實例而有進一步的描述, 目提供以下的資料。

下文中實例 II—XVII 中所使用的結構改質劑乃是藉由原酸丙烯酸酯 (acrylic orthoesters) 與適當的二元醇進行轉酯化反應 (trans-esterification) 而製得, 此方法已描述於 R.H. DeWolfe 的 "Carboxylic Ortho Acid Derivatives", Academic Press 1970 and by R.P. Narain and A.J. Kawr, Indian J. Chem., Sect. B, 17B, 189-91, 且在下文中實例 I 將有進一步的例證。

實例 I

製備 2 — 乙氧基 — 2 — 甲基 — 4 — 乙基 — 1, 3 — 二噁茂酮

在反應瓶中裝置有冷凝管和 Dean-Stark trap, 反應瓶中置入含有 16.2 克 (0.1 莫耳) 原醋酸三乙酯和 9.5 克 (0.105 莫耳) 1, 2 丁二醇以及催化量 (0.005 克) 的對位一甲苯磺酸之混合物, 將之加熱至 110 °C。在收集不多於 10 毫升的乙醇後 (大約需 2 小時), 殘餘物則利用蒸餾來純化之。得無色液體, 產率: 7.2 克 (45%), 沸點:

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

168 °C，氫核磁共振光譜

^1H NMR (CDCl_3 , ppm):

0,9(dt, $J = 7$ Hz, CCH_2CH_3), 1,2(t, $J = 7$ Hz, 3H, OCH_2CH_3),
1,6(s, 3H, CCH_3), 1,7(m, 2H, CCH_2CH_3), 3,5-3,7(m, 3H),
4,0-4,3(m, 2H).

實例 II - XI

這些反應將在 500 毫升的玻璃血清瓶中進行，於其中加入 100 毫升環己烷、12 克 1,3 - 丁二烯和一種型態之改質劑以及在下文中表 1 所呈現的量。在瓶內的物品成均勻相後在油浴下加熱至 50°C。然後再加入 0.5 毫莫耳二級丁基鋰與反應瓶內物品相混合後，在 50°C 下保持 40 分鐘。

在聚合物接合中，注射含有 0.05 克 2,6 - 三級丁基 - 4 - 甲基酚 (2,6-tert-butyl-4-methyl phenol) 之聚合物穩定劑的 2 毫升乙醇以使聚合反應終止。再藉由蒸汽蒸餾移去揮發性的化合物以將聚合物分離出來。然後再以紅外光光譜 (infrared spectroscopy) 來測定乙烯基的含量，所得結果列於表 1 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (12)

表 1

實例 No.	具有分子式 I 的化合物 R	R ¹	R ²	乙烯基含量 (% 莫耳) 做為 濃度之函數 (ppm)			
				100	200	400	300
II	次乙基	乙基	氫	9	15	19	26
III	次乙基	乙基	甲基	13	16	19	26
IV	甲基次乙基	乙基	甲基	12	14	19	26
V	乙基次乙基	乙基	甲基	12	14	18	24
VI	次乙基	乙基	苯基	10	12	14	18
VII	三次甲基	乙基	甲基	10	11	13	16
VIII	1-甲基三次甲基	乙基	甲基	10	11	12	15
IX	四次甲基	乙基	甲基	42	46	53	59
X	次乙基	甲基	甲基	10	11	13	20
XI	次乙基	正丁基	甲基	9	11	14	19

實例 XII

實例 IX 的步驟可在此實例中重覆使用之，亦即使用 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二氧柒園 (2-ethoxy-2-methyl-1,3-dioxacyclo heptane) 做為改質劑，但是引發聚合物的溫度分別為 10, 35, 40, 50 和 60°C 而不是只有 50°C，所收集的乙烯基含量則列於表 2 中。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (13)

表 2

溫度 °C	乙烯基含量 (% 莫耳) 當 做改質劑含量的函數 (ppm)			
	100	200	300	400
10	58.8	59.2	60.2	61.5
35	41.1	51.1	56.7	60.9
40	35.9	46.9	54.0	58.3
50	36.5	42.5	49.2	55.8
60	22.9	32.5	42.0	43.1

實例 XIII

製備偶合的苯乙烯-丁二烯的側鏈共聚合物。

在 500 毫升氮氣清淨的血清瓶中，置入 9.5 克苯乙烯和 22.18 克 1,3-丁二烯，250 毫升環己烷、0.4 毫莫耳二級丁基鋰和以單體及溶劑來計算量之 450 ppm 的 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁茂酮 (2-ethoxy-2-methyl-1,3-dioxepane)，在 50°C 下，2.5 小時進行聚合反應。然後再加入己二酸二乙酯，所加入的量為二級丁基鋰和己二酸二乙酯的莫耳比為 4，再加熱 30 分鐘。聚合物在偶合之前及之後可利用凝膠滲透層析法來分析以測量偶合之前及偶合之後的波峰分子量和偶合效率 (coupling efficiency)。乙烯基含量和在共聚合物中的苯乙烯含量可利用紅外光光譜來分析測定。得以下的資料：

偶合之前波峰分子量 $\times 10^{-3}$	91
偶合之後波峰分子量 $\times 10^{-3}$	329
偶合之後波峰分子量 $\times 10^{-3}$	259
偶合之後波峰分子量 $\times 10^{-3}$	181

(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)

偶合效率：61%，乙烯基含量40% m；苯乙烯參與反應量30% m

實例 XIV - XVI

製備苯乙烯-丁二烯之共聚合物。

在500毫升氮氣清淨的血清瓶中，加入250毫升環己烷及使用二級丁基鋰做為起始劑和改變2-乙基-2-甲基-1,3-二噁茂酮 (2-ethyl-2-methyl-1,3-dioxepane) 的量使苯乙烯和丁二烯進行共聚合反應。聚合反應在60°C下反應較短的時間1.75分鐘以用來顯示在聚合反應時改質劑的不規則化效應。反應可藉由加入乙醇來終止之。所得到的聚合物可利用紅外光光譜以測定乙烯基含量及聚合物參與的苯乙烯的量，進一步的資料及結果則列於表3中。

實例 XVII

製備苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的團聯共聚合物。

在10升的不銹鋼反應瓶中置入6升的環己烷和295克苯乙烯，並加熱至60°C，聚合反應可藉由加入26毫莫耳二級丁基鋰來起始之，繼續加熱直到聚合反應完成（1小時之內即完成）。然後再加入3毫升2-乙氧基-2-甲基-1,3-二氧茱園，緊接著在10分鐘之內慢慢加入705克丁二烯。繼續加熱以達成丁二烯完全轉化（2小時之內可完成）。然後再加入13毫莫耳的雙溴乙烷，活性聚合物物種的偶合可允許進行0.5小時。最後，聚合物再利用蒸汽

（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)

凝聚法 (steam coagulation) 來分離出聚合物，再將聚合物置於烘箱中 (50°C) 乾燥。

所得聚合物可如實例 XIII 中所描述的方法來分析，可得到如下的資料

偶合之前波峰分子量 $\times 10^{-3}$	49.4
偶合之後波峰分子量 $\times 10^{-3}$	103.3

偶合效率：81%，乙烯基含量 56% 和參與反應的苯乙烯：
29.5%

表 3

實例 苯乙烯 1.3 一丁二烯 二級丁基鋰改質劑轉化率
 乙烯基含量 苯乙烯含量
 克 克 毫 莫 耳
 在不含有改質劑時，則苯乙烯含量為

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

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 (16)

表 3

實例	苯乙烯 克	1,3-丁二烯 克	二級丁基鋰 毫莫耳	改質劑 (ppm)	轉化率 (%)	乙烯基含量 (%)	苯乙烯含量 (%)
XIV	9.70	22.64	0.50	100	11.1	20.5	7.9
XV	8.73	20.36	0.50	350	7.9	38.5	16.7
XVI	9.21	21.49	0.99	600	19.8	41.9	18.5

* 在不含有改質劑時，則苯乙烯含量為 $\approx 2.5\%$ 。

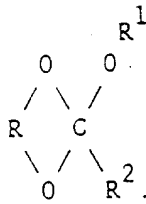
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

四、中文發明摘要(發明之名稱：

聚合物之製法

一種用來製備已結構改質的共軛雙烯為主的聚合物之製備方法。此方法乃是將至少一種的共軛雙烯聚合而得，而且此聚合須在鈍性烴類稀釋劑中及在有機碱金屬起始劑存在以及具有下列一般分子式化合物的存在下進行聚合反應。

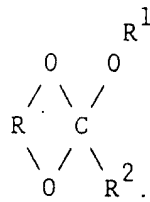


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR POLYMER PREPARATION

A process for the preparation of structure-modified conjugated diene based polymers by polymerizing at least a conjugated diene in an inert hydrocarbon diluent and in the presence of an organo-alkali metal initiator and a specified compound of general formula



線

附註：本案已向

英國(地區)申請專利，申請日期：

案號：

1991.6.10

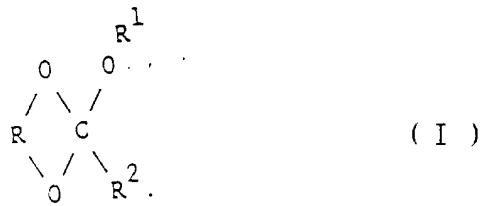
9112419.8

2013年12月31日 號專利申請案
申請專利範圍修正本(本年2月)

修正
補正
本8年>月1日

六、申請專利範圍

- 1 一種製備結構經改質以共軛雙烯為主之聚合物的方法，此方法係將至少一種具有4 - 8個碳原子之共軛雙烯于一種具有4 - 10個碳原子選自脂肪族、環脂族及芳族烴之惰性烴稀釋劑中，及于一種烴基鋰引發劑化合物與經計算佔單體及烴稀釋劑總重，10到1000 ppm如下通式化合物存在下聚合而得，而且此聚合須在鈍性烴類稀釋劑中及在有機碱金屬起始劑存在下及具有下列一般分子式化合物的存在下行聚合反應，



其中 R 為于橋上具有 2 至 4 個碳原子的伸烷橋基，R¹ 為具有 1 至 10 個碳原子的烷基，而 R² 為烷基或芳基或 H。

- 2 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R 于橋中具有 4 個碳原子。
- 3 根據申請專利範圍第 1 項之方法，R¹ 為具有不超過 4 個碳原子的低烷基。
- 4 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中 R¹ 為乙基。
- 5 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R² 代表甲基。
- 6 根據申請專利範圍第 1 項之方法，具有式 I 化合物為 2 - 乙氧基 - 2 - 甲基 - 1, 3 - 二噁環庚烷。
- 7 根據申請專利範圍第 1 - 6 項中任一項之方法，其中式

(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

- 7 根據~~申請~~專利範圍第 1 - 6 項中任一項之方法，其中式 I 化合物之使用量範圍以單體及烴稀釋劑之總重來計算時為 50 至 850 ppm。
- 8 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中烴稀釋劑為環己烷。
- 9 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中烴基鋰化合物為二級丁基鋰。
- 10 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中共軛二烯為 1, 3 - 丁二烯或是異戊二烯。
- 11 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中除了至少一種共軛二烯以外係存在至少一種單烯基芳香族化合物做為單體。
- 12 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中單伸烷基芳香族化合物為苯乙烯。
- 13 根據申請專利範圍第 1 - 6 項中任一項之方法，其中聚合物為選自 BIB, SBS 和 SIS 所組成之三嵌段共聚物，其中 B, I 與 S 分別代表聚 - 1, 3 - 丁二烯，聚異戊二烯及聚苯乙烯嵌段。
- 14 2 - 乙氧基 - 2 - 甲基 - 4 - 乙基 - 1, 3 - 二噁烷。
- 15 一種製備根據申請專利範圍第 14 項之化合物之方法，其包括在高溫下于一種酸性催化劑存在下令三乙基原乙酸酯與 1, 2 - 丁二醇反應而移除共同生成之乙醇。
- 16 一種經改質之以共軛二烯為主的聚合物，係根據申請專利範圍第 1 - 6 項中任一項之方法製得。