

401425

公告本

申請日期	86.1.13
案 號	86100276
類 別	C08F4/00, 297/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	多官能團有機鹼金屬引發劑及其合成方法，以及陰離子聚合星形聚合物及其製備方法
	英 文	POLYFUNCTIONAL ORGANIC ALKALI METAL INITIATOR, PROCESS FOR SYNTHESIZING THE SAME AND STAR POLYMER POLYMERIZED IN ANIONIC POLYMERIZATION AS WELL AS ITS PREPARATION
二、發明人	姓 名	(1)張 興 英 (2)金 關 泰 (3)趙 素 合
	國 籍	中 國
	住、居所	(1)中國北京市朝陽區北三環東路15號 (2)中國北京市朝陽區北三環東路15號 (3)中國北京市朝陽區北三環東路15號
三、申請人	姓 名 (名稱)	中國石油化工科技開發公司
	國 籍	中 國
	住、居所 (事務所)	中國北京市朝陽區安定門外小關街24號
	代 表 人 名 姓	王 丙 申

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利, 申請日期:	案號:	, <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
中國	1995, 10, 17	95116575.5	
PCT	1996, 10, 17	PCT/CN 96/00090	

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

107-PA11-A7
B7元

五、發明說明(2)

每一分子所含活性中心數目，可分為單鋰引發劑，如 RLi ；雙鋰引發劑，如 $BuLi$ ；和多官能團有機鋰引發劑(每一分子活性中心數目 > 2)幾種。

多官能團有機鋰引發劑主要用於星形聚合物的合成。與線形高分子相比，星形聚合物有其自身的特點。如星形溶聚丁苯與線形溶聚丁苯相比，製胎後具有更佳的綜合力學性能，主要表現在滾動阻力低，抗濕滑性好，為一種節能形橡膠。又如星形中乙烯基聚丁二烯的加工性能和抗冷流性要明顯優於線形產品，而對熱塑性彈性體而言，星形SBS與線形SBS相比具有更高的門尼粘度、拉伸強度，且耐熱性好。此外帶有特殊端基的星形聚合物在粘合劑，液體橡膠等方面也有廣泛的用途。

但這種引發劑由於存在著原料難得，製備工藝複雜，官能度不易控制和調節等問題，實際中應用的很少，一般多用於星形嵌段共聚物的合成。如EP0210016；USP4161494；USP4196153等，用於其它星形聚合物的合成則很少。如GB2124228，其引發劑是以烷基鋰與二乙烯基芳烴加成製得。

以 RLi 為引發劑在芳烴溶劑中引發少量二乙烯基苯(DVB)製備多官能團有機鋰的方法已有文獻報道，如英國專利GB 2124228；Helmut Eschwey, Walther Burchard, Polymer, Vol. 16. 181, 1975。引發劑的官能度受 RLi 種類($n-BuLi$, $s-BuLi$, $t-BuLi$)，DVB取代基位置($p-DVB$)及 RLi 與DVB的投料比例所控制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(1)

技術領域

本發明涉及一種用於合成各種星形聚合物的多官能團有機鹼金屬引發劑及其合成方法以及用該引發劑製備的烯烴陰離子聚合星形聚合物和該聚合物的製備方法。更具體說本發明涉及單烯烴和／或二烯烴溶液陰離子均聚合或共聚合的多官能團有機鹼金屬引發劑及其合成方法，並涉及由此引發劑引發單烯烴和／或二烯烴聚合方法及聚合產物。

背景技術

近年來採用陰離子聚合技術合成星形聚合物日益受到人們重視，研究範圍不斷擴大，品種日益增多，有的已實現了工業化生產。涉及的領域已從最初的星形熱塑性彈性體偶聯星形苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物((SB)_nR)，偶聯星形苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物((SI)_nR)發展到偶聯星形無規溶聚丁苯(S-SBR)，低順式聚丁二烯(LSBR)，中乙烯基聚丁二烯(MVBR)，高乙烯基聚丁二烯(HVBR)，甚至到最新的苯乙烯-異戊二烯-丁二烯橡膠(S-SIBR)等。

用陰離子法合成星形聚合物一般有兩種方法。一種是以多官能團有機鹼金屬引發劑合成，尤其是多官能團有機鋰引發劑；然而到目前為止以陰離子法合成星形聚合物都採用以單官能團烷基鋰為引發劑的合成方法，先合成出線形聚合物，然後再加入多官能團偶聯劑進行偶聯反應得到最終產物的路線。

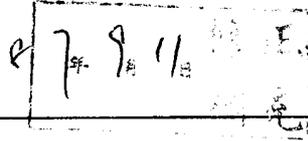
有機鋰引發劑廣泛應用於陰離子聚合中。依其引發後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉



五、發明說明(4)

烯煙 D.D.Pat.150,469; D.D.Pat.158,781, 也可以是苯乙
烯與 DVB 共聚所形成的帶有多個雙鍵的“微膠核”。(Koji
Ishizu, Shinichi Gamoo, Takashi Fukutomi, Toshio Kakurai,
Polymer J., Vol. 12, 399, 1980; 殷銳, 劉皓, 沈家聰, 全
國高分子學術論文報告會影印集, 124, 1987)。

另一方面, 也可用低分子量的活性聚合物代替 RLi 與
DVB 等反應, 形成多官能團有機鹼金屬引發劑。(Rempp.
P., Iranta. E., Pure Appl. Chem. 30, 229, 1972; 殷銳, 沈
家聰, 全國高分子學術論文報告會影印集, 126, 1987)。
引發劑的官能度主要受所用活性聚合物分子量大小的影
響, 分子量越小, 引發劑的官能度就越高。一般官能度的
範圍在 3~100。

星形 S-SBR, 國外已有數家公司實現了工業化生產,
基本採用上述第二種工藝路線。如 GB 2160207; USP4397994
; USP4519431; USP4540744; USP4603722; JP-sho 57-205414 等
; 偶聯劑多為含多個鹵原子的金屬鹵化物及二乙烯基苯等
。如採用雙鋰引發劑, 為防止凝膠, 一般用 R_2SnX_2 型偶聯
劑, 如 USP4742174。在 USP4742124 中介紹了一種用有機鋰
多官能團引發劑進行溶液共聚合反應, 再與包括 R_2SnX_2 的
物料進行偶合反應, 製備共軛二烯-乙烯基取代的芳煙無
規共聚物, 並配成含該共聚物至少 20% 的組合物, 提供用
於改善輪胎性能的橡膠組合物。

這些現有技術中存在著如下亟待解決的問題:

107-PA11-A7
B7元

五、發明說明(2)

每一分子所含活性中心數目，可分為單鋰引發劑，如RLi；雙鋰引發劑，如 R_2Li ；和多官能團有機鋰引發劑(每一分子活性中心數目 > 2)幾種。

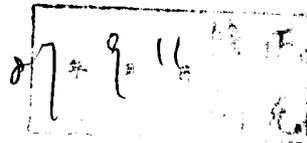
多官能團有機鋰引發劑主要用於星形聚合物的合成。與線形高分子相比，星形聚合物有其自身的特點。如星形溶聚丁苯與線形溶聚丁苯相比，製胎後具有更佳的綜合力學性能，主要表現在滾動阻力低，抗濕滑性好，為一種節能形橡膠。又如星形中乙烯基聚丁二烯的加工性能和抗冷流性要明顯優於線形產品，而對熱塑性彈性體而言，星形SBS與線形SBS相比具有更高的門尼粘度、拉伸強度，且耐熱性好。此外帶有特殊端基的星形聚合物在粘合劑，液體橡膠等方面也有廣泛的用途。

但這種引發劑由於存在著原料難得，製備工藝複雜，官能度不易控制和調節等問題，實際中應用的很少，一般多用於星形嵌段共聚物的合成。如EP0210016；USP4161494；USP4196153等，用於其它星形聚合物的合成則很少。如GB2124228，其引發劑是以烷基鋰與二乙烯基芳烴加成製得。

以RLi為引發劑在芳烴溶劑中引發少量二乙烯基苯(DVB)製備多官能團有機鋰的方法已有文獻報道，如英國專利GB 2124228；Helmut Eschwey, Walther Burchard, Polymer, Vol. 16. 181, 1975。引發劑的官能度受RLi種類(n-BuLi, s-BuLi, t-BuLi)，DVB取代基位置(p-DVB)及RLi與DVB的投料比例所控制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



五、發明說明(25)

滑性，值越高，抗濕滑性越好。而50℃時的 $\text{tg } \delta$ 值表徵滾動阻力，值越低，滾動阻力越低。而就分子量分布的對比而言，與線形聚合物(陰離子聚合)的窄分布相比，本發明的星形聚合物分布更寬，表明具有冷流性及加工性能要好得多。

表5，幾種SBR的機械、動態性能

	S1-557	S-SBR	Sn-SBR	S-SBR	E-SBR	
	(日本)	(F.T.)日本	(實施例5)	(線形)		
300%定伸(MPa)	16.8	-	14.6	12.5	10.6	
抗張強度(MPa)	23.4	23.5	23.6	23.3	25.0	
斷裂伸長(%)	500	400	460	540	600	
永久變形(%)	10	-	10	16	12	
硬度(邵A)	70	-	66	67	63	
$\text{tg } \delta$	0℃	0.28	0.24	0.17	0.154	0.167
	50℃	0.12	0.126	0.09	0.139	0.149

本例中還對實施例5製備的Sn-SBR星形聚合產物進行分子量分布的測試，方法是用膜透壓法測分子量，凝膠滲透色譜測分子量分布(四氫呋喃為溶劑，10mg/10ml)。

最終結果的GPC譜圖見附圖1。

同時還選用了如下幾種市售產品做對比測試，它們是

:

① S-1215^R (Shell公司)——一種偶聯型S-SBR，其GPC譜

圖見附圖2，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

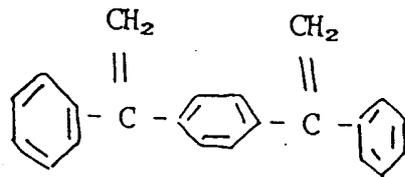
裝

訂

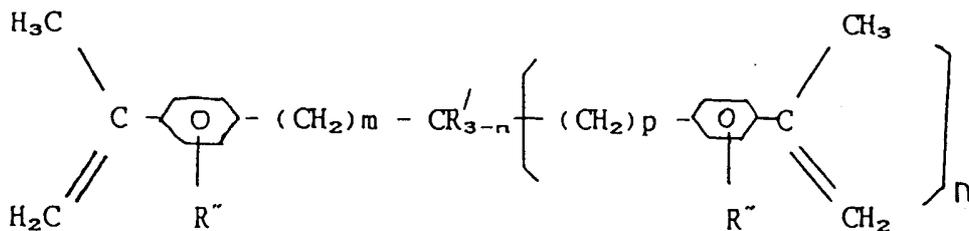
五、發明說明 (3)

在上述方法中，也可用其它含多個雙鍵的化合物代替 DVB。如多乙烯基芳烴化合物：1,2,4-三乙烯基苯，1,3,5-三乙烯基苯等；多乙烯基磷化合物：甲基二乙烯基磷，三乙烯基磷等；多乙烯基硅：甲基三乙烯基硅，二乙基二乙烯基硅等，這方面的專利有 USP4091198。

為使所製出的多官能團有機鹼金屬引發劑在非極性溶劑中有較好的溶解性，採用類似的方法，用分子量大的含二個或三個雙鍵的有機化合物代替 DVB，在芳烴或烷烴中用 RLi 為初始引發劑製備多官能團有機鋰引發劑，有關專利也已報道，如：



USP4,196,153; EP210016



USP4,161,494，從理論上講，隨反應的逐步進行，官能度會不斷上升。但從報道看，一般在三左右。

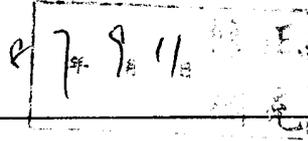
亦可用 RLi 引發少量二烯烴與 DVB 的混合物來製備多官能團有機鋰引發劑，如 USP4091198。

更進一步，使 RLi 與含有多個雙鍵的低聚物反應，亦可製備出多官能團有機鋰引發劑。這種低聚物可以是聚二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明(4)

烯煙 D.D.Pat.150,469; D.D.Pat.158,781, 也可以是苯乙
烯與 DVB 共聚所形成的帶有多個雙鍵的“微膠核”。(Koji
Ishizu, Shinichi Gamoo, Takashi Fukutomi, Toshio Kakurai,
Polymer J., Vol. 12, 399, 1980; 殷銳, 劉皓, 沈家聰, 全
國高分子學術論文報告會影印集, 124, 1987)。

另一方面, 也可用低分子量的活性聚合物代替 RLi 與
DVB 等反應, 形成多官能團有機鹼金屬引發劑。(Rempp.
P., Iranta. E., Pure Appl. Chem. 30, 229, 1972; 殷銳, 沈
家聰, 全國高分子學術論文報告會影印集, 126, 1987)。
引發劑的官能度主要受所用活性聚合物分子量大小的影
響, 分子量越小, 引發劑的官能度就越高。一般官能度的
範圍在 3~100。

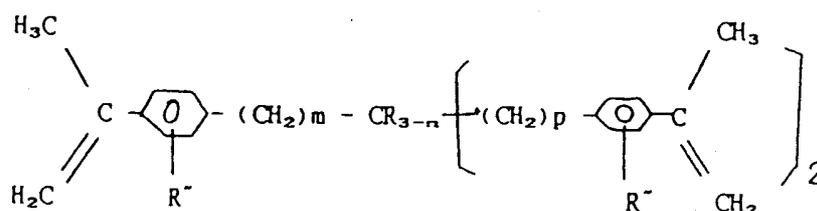
星形 S-SBR, 國外已有數家公司實現了工業化生產,
基本採用上述第二種工藝路線。如 GB 2160207; USP4397994
; USP4519431; USP4540744; USP4603722; JP-sho 57-205414 等
; 偶聯劑多為含多個鹵原子的金屬鹵化物及二乙烯基苯等
。如採用雙鋰引發劑, 為防止凝膠, 一般用 R_2SnX_2 型偶聯
劑, 如 USP4742174。在 USP4742124 中介紹了一種用有機鋰
多官能團引發劑進行溶液共聚合反應, 再與包括 R_2SnX_2 的
物料進行偶合反應, 製備共軛二烯-乙烯基取代的芳煙無
規共聚物, 並配成含該共聚物至少 20% 的組合物, 提供用
於改善輪胎性能的橡膠組合物。

這些現有技術中存在著如下亟待解決的問題:

五、發明說明 (5)

(1) 官能度不能穩定地控制和調節，如 $RLi + DVB$ ，難以用於工業化的星形聚合物合成，

(2) 某些原料本身合成工藝複雜，純度不易保證，影響最終產物的官能度，如：



(3) RLi 的生產成本偏高，

(4) 引發劑中除碳、氫、鹼金屬外不存在其它雜原子。而對星形聚合物而言，當大分子鏈上含有雜原子，如大分子鏈上含 $Sn-C$ 鍵的星形 S-SBR，加工時有良好的炭黑吸附性和分散性，利於強度的提高。

正是由於上述現有技術的不足，使得現有星形聚合物的合成技術中很少採用多官能團有機鋰，而多採用 RLi 為引發劑，先合成出活性線形高分子，然後加入偶聯劑進行偶聯，最後形成星形聚合物。這種合成方法存在着很大的局限性，工藝複雜，設備利用率低、投資大、對設備及聚合條件要求高，能耗高，偶聯度低，產品性能也不令人滿意。

為了尋找解決上述問題的方法，本發明人進行了深入研究和大量試驗，終於有所突破，完成了本發明。

發明內容

本發明涉及一種用於陰離子聚合製備各種星形聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

的引發劑，其通式為 $M_a(RMe)_b$ 。

式中M元素選自Sn, Ti, Al, Si和/或B；優選Sn和/或Si；

R為碳原子數8~100的烴基，優選碳原子數在20~60

；

Me為鹼金屬，優選選自Na和/或Li

$a = 0.7 \sim 3$ ，優選為1~3，

$b = 2.5 \sim 6.5$ ，優選為3~5。

本發明還涉及上述引發劑的製備方法，該方法包括下列步驟：在用量為0.2~2莫耳/100克單體的有機鹼金屬初始引發劑存在下，第一步在烴類溶劑中引發二烯烴和/或單烯烴類單體形成分子鏈端帶有活性中心的碳原子數在8~100，優選在20~60的烴基；第二步加入帶有多個可與活性中心反應的基團的化合物 MX_j 或 MR'_jX_{j-1} ，與活性中心反應，加入的 MX_j 或 MR'_jX_{j-1} 的用量應使得：

$A/B = 1.5 \sim 3$ ，優選為 $A/B = 1.5 \sim 2.5$ ；

A為第一步反應中形成活性中心數；

B為加入 MX_j 或 MR'_jX_{j-1} 中可與活性中心發生反應的基團總數，形成多官能團有機鹼金屬引發劑 $M_a(RMe)_b$ ，

其中：M選自Sn, Ti, Al, Si和/或B；

X選自F, Cl和/或Br；

R'為 $C_1 \sim C_6$ 的烷基；

j的取值與所用M元素的價位相等；

一般， MX_j 選自 $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$, BF_3 和/或 $SiCl_4$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

夾

五、發明說明(7)

; MX_n 優選為 $SnCl_4$ 和 / 或 $SiCl_4$;

MR'_nX_{n-1} 選自 SnR'_nCl_{n-1} 和 / 或 SiR'_nCl_{n-1} , MR'_nX_{n-1} 優選為 $SnCH_3Cl_3$ 和 / 或 $SiCH_3Cl_3$ 。

本發明還涉及一種陰離子聚合的星形聚合物，該聚合物以單烯烴和 / 或二烯烴為單體原料在一種陰離子多官能團有機鹼金屬引發劑存在下經陰離子溶液聚合而成，該星形聚合物具有多條以本發明多官能團有機鹼金屬引發劑為核心向徑向方向伸長的經單體反應產生的聚合鏈臂的放射狀分子結構，其中所述引發劑為具有通式為 $M_a(RMe)_b$ 的化合物，式中 M 元素選自 Sn, Ti, Al, Si 和 / 或 B; R 是碳原子數在 8~100, 優選為 20~60 的烴基, Me 為鹼金屬, 優選為 Na 和 / 或 Li, $a=0.7\sim 3$, 優選為 1~3; $b=2.5\sim 6.5$, 優選為 3~5。

本發明還涉及星形聚合物的製備方法，該方法包括在一種多官能團有機鹼金屬引發劑存在下使單烯烴和 / 或二烯烴在烴類溶劑中進行陰離子溶液聚合，所述引發劑是通式為 $M_a(RMe)_b$ 的化合物，

式中：M 元素選自 Sn, Ti, Al, Si 和 / 或 B;

R 是碳原子數在 8~100, 優選為 20~60 的烴基;

Me 為鹼金屬, 優選為 Na 和 / 或 Li;

$a=0.7\sim 3$, 優選為 1~3;

$b=2.5\sim 6.5$, 優選為 3~5。

由此可見，本發明的目的在於提供一種新型的多官能團有機鹼金屬的引發劑，其中含有除碳、氫、鹼金屬外的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

雜原子，該引發劑用於合成各種星形聚合物時具有成本低、工藝簡單、能耗低、產品性能好的特點。

本發明的另一目的在於提供一種合成上述多官能團有機鹼金屬引發劑的方法，使得該合成方法具有工藝簡單，官能度可根據需要方便地調節的特點。

本發明的再一目的在於提供用該多官能團有機鹼金屬引發劑進行陰離子聚合的方法，以及提供由此方法生產的聚合產物。

本發明的其它目的通過參閱以下說明，將很容易體現和理解。

附圖概述

第1圖是對本發明合成的星形聚合物所做分子量分布的GPC譜圖；

第2圖至第6圖分別是以Shell公司、JSR公司、旭化成公司和瑞翁公司的偶聯型S-SBR產品所做分子量分布的GPC譜圖。

本發明的詳細說明

在陰離子聚合領域，生產線形聚合物的合成工藝是比較成熟的。如以萘鎂、鎂鋰、烷基鋰等為引發劑引發聚合苯乙烯等的聚合反應。但線形聚合物產品性能往往達不到更高性能的要求，必須代之以具有更優性能的星形聚合物。

本文所涉及的“星形聚合物”這一術語是指分子中具有多條向徑向方向伸長的聚合鏈臂的放射狀結構的聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(9)

。星形聚合物由於與線形聚合物結構上的差異，而產生了其自身不同的特性。

例如，線形S-SBR(溶聚丁苯橡膠)由於其分子鏈末端和膠中低分子物不易被硫化，在硫化膠中形成可自由運動的大側基，增加了輪胎的滾動阻力。相比之下，星形S-SBR由於其分子鏈末端已為化學鍵連結在一起，硫化後大分子網路中可自由運動的分子鏈末端數目大為減少，進而降低了滾動阻力。另一方面，由於星形S-SBR中1,2-結構含量較高，保持了良好的抗濕滑性，與線形S-SBR相比，為一種新形“節能橡膠”。

而對於陰離子法合成的聚丁二烯(LCBR, MVBR, HVBR)，其星形結構產物的加工性能和抗冷流性能要明顯優於線形產物。同樣為一種滾動阻力低、抗濕滑性好的“節能型橡膠”。此外，還有一些其它特性。如星形LCBR，用於HIPS合成，可實現高ML、低溶液粘度的最佳匹配，產物為一種可代替ABS的高光澤HIPS(高抗衝擊聚苯乙烯)。

對於國際上最新開發的“集成橡膠”S-SIBR而言，星形結構同樣比線形結構呈現出更佳特色。

對熱塑性彈性體SBS、SIS來說，星形結構比線形結構產物有更高的門尼粘度，拉伸強度，且耐熱性好。

此外，帶有特殊端基的星形聚合物在粘合劑、液體橡膠等方面亦有廣泛用途。

在星形聚合物的製備方面，則比線形聚合物更為複雜。一種方法是採用單官能團烷基鋰引發劑先合成出線形聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

項
填
裝

訂

五、發明說明(10)

合物，然後再加入多官能團偶聯劑進行偶聯反應得到最終產物；另一種方法是採用多官能團有機鹼金屬引發劑，尤其是多官能團有機鋰引發劑，直接引發單體合成星形聚合物。相比之下，前一路線比較成熟，但由於多數偶聯反應不易充分進行，產物結構上不完全是星形聚合物，性能不能得到充分的提高，生產方法效率低，能耗大。而後一路線存在著引發劑原料難獲得，官能度不易控制和調節而易於形成凝膠，而且製備工藝複雜等問題，實際中應用不多，僅有少數關於星形嵌段共聚物合成方面的應用，用於其它星形聚合物的合成則很少。

為了解決目前陰離子聚合工藝中上述兩種路線的這些問題，本發明人在該技術領域進行了多年的研究和大量實驗，終於完成了本發明，開創了既不需要進行偶合步驟，又能控制和調節官能度而達到平穩高效合成星形聚合物的合成路線及廣泛適用的引發劑，並由此製成了全新的高性能星形聚合物。

因此，根據本發明的一個方面是提供一種廣泛適用於陰離子聚合的引發劑。本發明提供的用於陰離子聚合製備各種星形聚合物的引發劑是由雜原子M與烴基鹼金屬部分(RMe)構成的通式如下的化合物：



式中雜原子M是選自Sn, Ti, Al, Si和/或B的元素；

R是由單烯烴和/或二烯烴反應形成的原子數在8~100，優選為20-60的烴基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

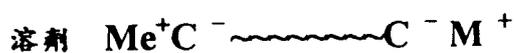
Me為鹼金屬，優選為鈉和／或鋰；

a = 0.7~3，優選為1~3；

b = 2.5~6.5，優選為3~5；

根據本發明，該引發劑是按如下反應式分兩步合成的

(1) $[ArH]^- Me^+$ 二烯烴和／或單烯烴單體



(2) $b Me^+ C^- \sim \sim \sim C^- Me^+ + a MX_j \rightarrow M_a (MeR)_b$

式中ArH代表稠環芳烴，如萘，蒽，菲等

提供該引發劑的兩步合成方法也是本發明的一個方面，該合成方法包括：以有機鹼金屬為初始引發劑，初始引發劑的加入量為每100克單體0.2~2莫耳，優選為每100克單體0.5~1.5莫耳；第一步在烴類溶劑中引發二烯烴和／或單烯烴類單體形成分子鏈端帶有活性中心的烴基，第二步加入帶有多個可與活性中心反應的基團的化合物 MX_j 或 MR'_j ，與活性中心反應，加入的 MX_j 或 MR'_j 的用量應使得

$A/B = 1.5 \sim 3$ ；優選為1.5~2.5

A為第一步反應中形成活性中心數；

B為加入 MX_j 或 MR'_j 中可與活性中心發生反應的基團總數，

其中：M選自Sn，Ti，Al，Si和／或B；

X選自F，Cl和／或Br；

j的取值與所用M元素的價位相等；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(12)

R' 為 C₁ ~ C₆ 的烷基；

形成最終反應產物為多官能團有機鹼金屬引發劑，
M_a(RMe)_b。

在上述反應式(1)的反應中，有機鹼金屬初始引發劑 [ArH]-Me⁺ 既可現場合成，也可用已製成的成品，在本發明中優選使用成品引發劑，諸如禁鋰、禁鈉、苧基鋰、苧基鈉等，尤以禁鋰和禁鈉為優選的有機鹼金屬初始引發劑。

在該反應中使用的單體包括二烯烴和 / 或單烯烴；其中二烯烴可以是丁二烯，異戊二烯及它們的衍生物；而單烯烴可以是乙烯基類單體如苯乙烯、α-甲基苯乙烯等以及丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等。原則上這些單烯烴及二烯烴並無嚴格的限制，其選擇範圍是很廣泛的，該選擇對本技術領域普通技術人員而言是毫無困難的。同樣，單體的用量範圍也與大多數陰離子聚合中單體用量接近，一般基於反應體系總重量計，單體含量為約 1~10%，優選為約 2~8%。

有機鹼金屬初始引發劑用量的控制可取決於所要求的烴基的分子量及最終聚合物的微觀結構的要求。引發劑用量大，形成的烴基的分子量小；而引發劑用量小，則形成的烴基分子量大。在本發明中，有機鹼金屬初始引發劑的用量基於每 100 克單體計，鹼金屬含量為約 0.2~2 莫耳為宜，優選為約 0.5~1.5 莫耳。

該反應式(1)的合成反應是典型的陰離子化學反應，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (13)

中使用的溶劑可以是這類反應中常用的各種溶劑，諸如烴類溶劑等，包括苯，甲苯，環己烷、己烷、戊烷、庚烷、抽餘油等，既可以單獨使用，也可以兩種或數種作為混合溶劑使用，其用量一般為反應體系的90~99% (重量)，尤以約92~98%為宜。

該反應一般是不可逆的，在適宜的溫度和壓力條件下，如5~50℃和常壓下，可在很短的時間，如15~30分鐘內完成，即在烴類溶劑中引發二烯烴和/或單烯烴類單體形成分子鏈端帶有活性中心的低分子量齊聚物。當然，該反應時間無嚴格限制，也可經數小時，甚至數天，反應體系仍具有活性。而在第一步和第二步兩反應之間也可以無明顯的分界，二者可在同樣的反應條件下進行。

第二步反應是通過向第一步反應得到的反應體系中加入 MX_3 或 $\text{MR}'\text{X}_{2-1}$ 等雜原子鹵化物或它們的烷基鹵化物來進行的。這裏的M表示Sn、Ti、Al、Si和/或B等元素；X為鹵素F、Cl、Br和/或I；而R'為具有1~8個碳原子的烷基。該反應物為含三到四個可與活性中心反應的基團的含雜原子化合物，可以是諸如 SnCl_4 、 TiCl_4 、 AlCl_3 、 BF_3 、 SiCl_4 、 SnBr_4 ，優選為 SnCl_4 和/或 SiCl_4 ，以及 $\text{SnR}'\text{Cl}_3$ 和/或 $\text{SiR}'\text{Cl}_3$ ，優選為 SnCH_3Cl_3 、 SiCH_3Cl_3 ，其中以 SnCl_4 為最好。其加料可一次加入，也可在一段時間內分幾次加入或連續加入，既可單獨添加，也可與溶劑等混合加入。反應時間為0.5~2小時，但並無嚴格限制。

其用量可根據最終引發劑的a、b等數值，按化學計算

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

表 1

A/B(mol比)	2.4	2.2	2	1.8	1.6
平均官能度 f	2.8	3.3	3.8	4.1	4.4

本發明引發劑的活性鹼金屬官能度的計算方法是使用膜滲透壓法測定所合成多官能團有機鹼金屬引發劑的分子量，再按下式進行計算：

$$\text{官能度 (b值)} = \frac{[\text{Me}]}{W/\text{Mn}(\text{測量值})}$$

式中 [Me] 為體系中反應結束後剩餘活性鹼金屬總數，W 為單體投料量，Mn(測量值) 為所測引發劑的數均分子量。

根據本發明的另一方面，是提供一種用本發明上述多官能團有機鹼金屬引發劑引發二烯烴和 / 或單烯烴進行陰離子溶液聚合製備的星形聚合物，該星形聚合物具有多條以本發明引發劑為核心向徑向方向伸長的經單體反應產生的聚合鏈臂的放射狀分子結構，其中所述引發劑為具有通式為 $M_a(\text{RMe})_b$ 的多官能團有機鹼金屬引發劑，式中 M 元素是選自 Sn, Ti, Al, Si 和 / 或 B 的元素；

R 是碳原子數在 8~100，優選為 20~60 的烴基；

Me 為鹼金屬，優選為 Na 和 / 或 Li；

a = 0.7~3，優選為 1~3；

b = 2.5~6.5，優選為 3~5；

其中所述單體為二烯烴和 / 或單烯烴。

本發明進行陰離子聚合反應中所使用的單體可以是任

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

及

五、發明說明(15)

何可用於陰離子溶液聚合的單體，可以是二烯烴如丁二烯、異戊二烯、戊二烯及它們的同系物等；也可以是單烯烴如乙烯基芳香烴，包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯及它們的同系物等。而當進行共聚反應生產共聚產物時，各單體的比例均可任意調整，如在反應單體總重量的0.1%至99.9%範圍內任意變化，尤以10%至90%為較常用的調整範圍。因此，本發明的星形聚合物基本上可以是任何可進行陰離子聚合的單體的合成產物，可在合成反應的過程中，在不同時間，變換不同的單體，合成出具有各種不同性能的產物，從而實現了分子設計與最終產物性能可按要求做不同變化的合成控制手段。

更重要的還在於，由於使用了本發明的多官能團鹼金屬引發劑，通過陰離子聚合反應，可以直接完成星形聚合物的合成，而無需象現有技術那樣必須經過後續的偶聯步驟。由此一步合成工藝所產生的聚合產物的重要標誌之一就在於該聚合產物分子量分布的GPC譜圖具有均勻的單峰分布的分布特徵，如附圖1所示。而對現有技術中的多種不同偶聯形星形聚合物的分子量分布所做的GPC譜圖均不能表現出如本發明星形聚合物那樣的均勻的單峰形狀的譜圖，而是多峰形狀分布的譜圖，這是後續偶聯步驟造成分子量產生極大差異的重要標誌。如附圖2—圖6分別是S-1215(Shell公司)、SL-552(JSR公司)、1204(旭化成公司)以及NS-110和NS-114(瑞翁公司)的分子量分布的GPC譜圖，都有很明顯的多重峰。當然，通過兩批或多批料共混等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明(16)

後續處理手段，也可使本發明的聚合產物具有這樣的多重峰分布，但本發明直接的聚合產物的分子量分布的GPC譜圖則只可能是這樣的單重峰。

從以上的說明可以看出，由本發明的引發劑，通過陰離子聚合反應工藝，根據使用的單體不同，和各單體不同的配比可以生產出種類繁多、性能各異的聚合產物，它們可以是星形均聚物如LCBR、MVBR、HVBR等；也可以是星形共聚物如(SB)_nR，(SI)_nR，S-SBR，HIPS及帶部分極性的單體(如MMA)鏈節的星形聚合物；甚至可以是諸如目前國際上最新開發的“集成橡膠”(S-SIBR)等一系列已知和未知而正在開發的各種星形聚合物產品。

本發明合成的星形聚合物每個分子中所含聚合鏈臂數平均為2.5~6.5，可由引發劑的官能度加以調節。而且由於本發明的多官能團有機鹼金屬引發劑分子本身含有Sn，Ti，Al，Si，B等雜原子，因此在相應的星形聚合物中亦含有同樣的雜原子。而對於橡膠類的星形聚合物(諸如LCBR，MVBR，HVBR，S-SBR，S-SIBR等)來說，雜原子的引入有利於碳黑的均勻分布，進而使製品的綜合力學性能得到提高。這種提高對於不含雜原子的引發體系所合成的聚合物來說是不容易做到的。對於提高產品性能，簡化生產工藝有其優異的經濟效益和工業化實用性。

根據本發明，在本發明多官能團有機鹼金屬引發劑存在下，製備星形聚合物的方法也是本發明的一個重要方面。本發明製備星形聚合物的方法包括在一種多官能團有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(17)

鹼金屬引發劑存在下使單烯烴和／或二烯烴在烴類溶劑中進行陰離子溶液聚合，所述引發劑是通式為 $M_a(RMe)_b$ 的化合物；

式中雜原子M是選自Sn，Ti，Al，Si和／或B的元素；

R是由單烯烴和／或二烯烴反應形成的碳原子數在8~100，優選為20~60的烴基；

Me為鹼金屬，優選為鈉和／或鉀；

a = 0.7~3，優選為1~3；

b = 2.5~6.5，優選為3~5；

在本發明製備星形聚合物的方法中，所述多官能團有機鹼金屬引發劑在聚合反應體系中的用量以活性鹼金屬毫其耳量計一般是每100克單體使用約0.5~10其耳，優選為約0.7~6毫其耳。反應溫度為5~100℃，優選為10~90℃。反應壓力一般為常壓至0.5MPa。反應時間要求並不嚴格，一般在0.5小時至8小時範圍均可。最後按常規技術加入醇類使活性中心失活，結束反應。

單體的選擇如上文所述可以是任何可用於陰離子聚合的單體，可以是二烯烴如丁二烯，異戊二烯，戊二烯及它們的同系物等；也可以是單烯烴如乙烯基芳香烴諸如苯乙烯， α -甲基苯乙烯，及它們的同系物等，還有丙烯酸類單體如丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯等，均可作為本發明聚合方法中的單體使用。而當進行共聚反應生產共聚產物時，各單體的比例均可任意調整，如在反應單體總重量的0.1%至99.9%範圍內任意變化，尤以10%至90%為較常用的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(18)

調整範圍。該單體的選用對本技術領域人員來說是非常容易的。同樣，單體的用量範圍也與大多數陰離子聚合中單體用量接近，即基於反應體系總重量計，單體含量約為約5~20%，優選為約8~15%。

本發明方法中使用的溶劑可選用陰離子聚合領域中任何可以使用的溶劑或混合溶劑。一般是用烴類溶劑作為本發明聚合方法中的溶劑，如環己烷、戊烷、己烷、庚烷、抽餘油、苯、甲苯等或它們的混合溶劑。其用量一般為反應體系的約80%~95%（重量），尤以約85%~92%為宜。

在該聚合反應中，為了滿足不同最終產物要求，還可使用其它輔助試劑，如路易斯鹼調節劑，諸如二甘醇二甲醚(2G)，三甘醇二甲醚(3G)、二甲氧基乙烷(DME)、六甲基磷酰三胺(HMPTA)、四甲基乙二胺(TMEDA)、四氫呋喃(THF)、二氧六環(DOX)、三乙胺等醚類及胺類化合物。其用量是本技術領域人員所熟知的，很容易根據不同要求做出決定，而無需對其做出進一步限制。

在本發明一個具體實施方案中，該陰離子聚合反應過程如下進行：在加入反應物料之前，先將反應器高溫烘烤，以氮氣吹掃三次或三次以上，然後加入單體溶液和必要時加入的計量的路易斯鹼調節劑，最後計量加入多官能團有機鹼金屬引發劑。在40~90℃溫度下於氮氣保護下常壓反應2~5小時。然後用甲醇終止反應，水蒸汽蒸出溶劑，脫水乾燥後即得到星形聚合物。

根據本發明，由於使用了新開發的陰離子聚合多官能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(19)

團有機鹼金屬引發劑，合成工藝中不需要附加的偶聯反應，簡化了工藝流程，設備簡單，能耗降低；同時本發明上述引發劑能適用於多種不同單體的合成反應，能隨時改變聚合產品，靈活性強，而且改變產品不需要額外的設備投資；並且，因為沒有偶聯步驟，聚合產物性能也得到了提高，這是由於偶聯反應是發生在大分子鏈和小分子偶聯劑之間，由於大分子體系粘度大和分子鏈捲曲而造成的空間位阻作用都會影響到偶聯效果(一般在50%左右)。而本發明無需偶聯步驟，一步聚合得到星形聚合物，分子量分布比較均勻，基本沒有線形大分子存在。從而無論其機械性能還是動態力學性能都得到了全面提高，從下面列舉的實施例中所做的性能對比中也可以得出同樣的結論。

下面將結合實施例對本發明做更進一步的說明，但這些實施例不以任何形式限制本發明。有關性能測試均為根據國家標準GB528測試“300%定伸強度”、抗張強度(扯斷強度)及斷裂伸長；而根據GB531-83測試名氏A硬度；並使用動態粘彈譜儀測定 $\text{tg}\delta$ 值。

實施例 1

在淨化好的帶電磁攪拌的100ml聚合瓶中加入苯30ml，丁二烯1.2克，禁裡初始引發劑12毫其耳，20℃反應1小時。加入1.44毫其耳四氯化錫，20℃繼續反應1小時後停止反應。產物為多官能團有機鋰引發劑，平均官能度為3.8。平均每分子含錫原子數為1。

實施例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

本

五、發明說明(20)

實驗裝置同實施例 1。加入抽餘油 30ml，異戊二烯 1.8克，禁錚初始引發劑 3.5 毫莫耳，20℃ 反應 1 小時。加入 0.6 毫莫耳四氯化錫，20℃ 繼續反應 1 小時後停止反應。產物平均官能度為 6.5。平均每分子含錫原子數為 2.6。

實施例 3

實驗裝置同實施例 1。加入環己烷 30ml，異戊二烯 1.8克，禁鈉初始引發劑 8 毫莫耳，25℃ 反應 1 小時。加入 0.9 毫莫耳四氯化硅溶液，25℃ 繼續反應 1 小時後停止反應。所得多官能團有機鈉引發劑的平均官能度為 2.5。平均每分子含硅原子數為 0.7。

實施例 4

實驗裝置同實施例 1，加入環己烷 30ml，苯乙烯 2.4 克，禁錚初始引發劑 12 毫莫耳，25℃ 反應 1 小時，加入 SiCH_3Cl 2 毫莫耳，繼續反應 1 小時停止反應，所得多官能團有機錚引發劑的平均官能度為 2.9。平均每分子含硅原子數為 1。

實施例 5

在一淨化好的 10 立升不銹鋼釜中加入環己烷 4000ml，丁二烯 400 克，苯乙烯 100 克，四氫呋喃 25ml，實施例 1 所合成多官能團有機錚引發劑 240ml，50℃ 下進行正常的陰離子聚合反應。反應 4 小時後加入含 2,6--二叔丁基-4-甲基苯酚 0.7 克的甲醇 10ml 終止反應。於 90℃ 去離子水中脫去溶劑，乾燥至恆重。產物重量：500 克。

所得聚合物為星形無規丁苯共聚物，1,2-結構 45%，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

五、發明說明(21)

平均臂數3.8，數均分子量302,000， $M_w/M_n=1.81$ 。

實施例6~8

在氮氣吹掃淨化好的2立升不銹鋼釜中加入環己烷1140ml，丁二烯112g，苯乙烯28g，四氫呋喃6.6ml，分別加入多官能團有機鋰引發劑各2ml，引發劑平均官能度見表2。50℃常壓反應2小時加入10ml含1克2,6-二叔丁基4-甲基酚的甲醇溶液終止反應。產物於90℃去離子水中蒸出溶劑、乾燥。產物為星形S-SBR。產物重量：140克。

表2 實施例6-8

項 目	6	7	8
多官能團有機鋰官能度	2.8	3.4	4.1
聚合物平均臂數	2.8	3.3	4.0
Mn	229,000	267,000	325,000
M_w/M_n	6.8	2.2	1.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(22)

1,2-結構%		45	45	45
扯斷強度(MPa)		21.4	22.9	23.2
300%定伸強度(MPa)		12.0	11.7	13.0
扯斷伸長率(%)		480	530	520
tg δ	0℃	0.179	0.216	0.216
	50℃	0.103	0.106	0.106

實施例 9

在氮氣吹掃淨化好的 2 立升不銹鋼釜中加入環己烷 1140ml，丁二烯 53 克，異戊二烯 53 克，苯乙烯 35 克，四氫呋喃 2ml，引發劑製備實例 1 中製成的多官能團有機鎂 12ml (平均官能度 3.8)。50℃ 常壓反應 4 小時。產品後處理同實施例 5。

所得產物為星形 S-SIBR 130 克。分子量 290,000，分子量分布 1.46，平均臂數 3.8。其性能見表 3。

表 3

機械性能

拉伸強度 (MPa)	19.0
300% 定伸強度 (MPa)	12.0
扯斷伸長 (%)	400
硬度 (邵氏 A)	60
回彈 (%)	26

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(23)

實施例10

在氮氣吹掃淨化好的2立升不銹鋼釜中加入環己烷1100ml，丁二烯80g，引發劑製備實施例1中製備的多官能團有機鎂16ml，80℃常壓反應2小時，加入苯乙烯43g繼續反應2小時後，用甲醇終止反應，產品後處理同實施例5。所得產品為星形嵌段共聚物(SB)_nR。產物重量：123克。分子量170,000，分子量分布1.17，平均臂數3.8，1,2-結構含量19%。

實施例11

在氮氣吹掃的淨化好的2立升不銹鋼釜中加入環己烷1100ml，異戊二烯100g，引發劑製備例1中製成的多官能團有機鎂16ml(平均官能度3.8)50℃常壓聚合2小時，加入苯乙烯18g繼續反應2小時後，用甲醇終止反應。產品後處理同實施例5。所得產品為星形嵌段共聚物(SI)_nR。產物重量：118克。分子量160,000，3,4-結構25%分子量分布1.36，平均臂數3.7。

實施例12

在氮氣吹掃淨化好的2立升不銹鋼釜中加入環己烷920ml，丁二烯110克，引發劑製備例1中製成的多官能團有機鎂引發劑12ml(平均官能度3.8)。80℃下常壓反應2小時。產品後處理同實施例5。所得產物為星形聚丁二烯。產物重量：110克。1,2-結構含量16%，順-1,4結構含量35%，反-1,4-結構含量49%。分子量270,000，分子量分布1.4，平均臂數3.8。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

天

五、發明說明(24)

實施例13~15

在淨化好的2立升不銹鋼釜中加入抽餘油920ml，丁二烯110克引發劑製備實施例1的多官能團有機鋰引發劑12ml(平均官能度3.8)，路易斯鹼加入種類和加入量見表4。如表中溫度常壓下反應2小時後結束反應，產品後處理同實施例1。產物為星形聚丁二烯。

表4

實施例	13	14	15
路易斯鹼	THF	TMDEA	2G
路易斯鹼加入量(ml)	2	0.1	0.2
反應溫度℃	50	60	40
1,2-結構含量(%)	42	60	81

實施例16

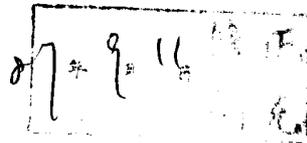
作為與現有技術中的星形聚合物的性能對比實例，本實施例中選用了以上實施例5製備的本發明的Sn-SBR星形聚合物與市售的SL-557^R(日本JSR公司)，日本F.T.的S-SBR，及線形S-SBR和E-SBR-1500產品進行對比。

試驗結果列於下表5，其中0℃時的tgδ值表徵抗濕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明(25)

滑性，值越高，抗濕滑性越好。而50℃時的 $\text{tg } \delta$ 值表徵滾動阻力，值越低，滾動阻力越低。而就分子量分布的對比而言，與線形聚合物(陰離子聚合)的窄分布相比，本發明的星形聚合物分布更寬，表明具有冷流性及加工性能要好得多。

表5，幾種SBR的機械、動態性能

	S1-557	S-SBR	Sn-SBR	S-SBR	E-SBR	
	(日本)	(F.T.)日本	(實施例5)	(線形)		
300%定伸(MPa)	16.8	-	14.6	12.5	10.6	
抗張強度(MPa)	23.4	23.5	23.6	23.3	25.0	
斷裂伸長(%)	500	400	460	540	600	
永久變形(%)	10	-	10	16	12	
硬度(邵A)	70	-	66	67	63	
$\text{tg } \delta$	0℃	0.28	0.24	0.17	0.154	0.167
	50℃	0.12	0.126	0.09	0.139	0.149

本例中還對實施例5製備的Sn-SBR星形聚合產物進行分子量分布的測試，方法是用膜透壓法測分子量，凝膠滲透色譜測分子量分布(四氫呋喃為溶劑，10mg/10ml)。

最終結果的GPC譜圖見附圖1。

同時還選用了如下幾種市售產品做對比測試，它們是

:

① S-1215^R (Shell公司)——一種偶聯型S-SBR，其GPC譜

圖見附圖2，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(26)

② SL-552^R (JSR公司)——一種偶聯型 S-SBR，其 GPC 譜圖見附圖 3，

③ 1204^R (旭化成公司)——一種偶聯型 S-SBR，其 GPC 譜圖見附圖 4，

④ NS-110^R 及 NS-114 (瑞翁公司)——均為偶聯型 S-SBR，其 GPC 譜圖分別見附圖 5 和 6。

工業應用性：

根據本發明，與現有技術相比，本發明所述多官能團有機鹼金屬引發劑的合成方法由於原料易得、價廉、合成工藝簡單、官能度便於調節而更具有實際工業化應用價值。它可用於星形聚合物的合成，如星形苯乙烯-丁二烯無規共聚物(節能型溶聚丁苯橡膠)；星形苯乙烯-異戊二烯無規共聚物；星形苯乙烯-丁二烯-異戊二烯三元無規共聚物；星形中乙烯基、高乙烯基聚丁二烯；星形中順式聚異戊二烯或 3,4-和 1,2-聚異戊二烯；星形(SI)_nR 或(SB)_nR(熱塑性彈性體)；K-樹脂；帶有特殊端基的星形聚合物(功能彈性體)，這些端基可以是 -OH，-COOH，-X，-NR₂(R：H 或烷基)等。與先聚合後偶聯的傳統工藝相比，使用本發明的多官能團有機鹼金屬合成上述各種聚合物，有生產成本低、設備需求少、工藝流程簡單等明顯優點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

修正
本 86 年 3 月 3 日
備完

四、中文發明摘要(發明之名稱：多官能團有機鹼金屬引發劑及其合成方法，以及陰離子聚合星形聚合物及其製備方法)

一種用於陰離子聚合製備各種星形聚合物的多官能團有機鹼金屬引發劑及其製備方法以及用該引發劑製備星形聚合物的方法和製成的星形聚合物，該引發劑的特徵在於可以下述通式表示：



式中：M元素選自Sn, Ti, Al, Si和/或B；

R為碳原子數8~100的烴基，

(接下頁)

英文發明摘要(發明之名稱：POLYFUNCTIONAL ORGANIC ALKALI METAL INITIATOR,)
PROCESS FOR SYNTHESIZING THE SAME AND STAR POLYMER POLYMERIZED
IN ANIONIC POLYMERIZATION AS WELL AS ITS PREPARATION

This invention discloses a polyfunctional organic alkali metal initiator useful for the preparations of various star polymers in anionic polymerization, a process for synthesizing the same and the star polymer manufactured in said anionic polymerization by using said initiator as well as the preparation of said star polymer. Said initiator is characterized in that it has the formula:



wherein: M is an element selected from the group consisting of Sn, Ti, Al, Si and/or B;

R is hydrocarbyl group having 8-100 carbon atoms;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

修正
本 86 年 3 月 3 日
備完

四、中文發明摘要(發明之名稱：多官能團有機鹼金屬引發劑及其合成方法，以及陰離子聚合星形聚合物及其製備方法)

一種用於陰離子聚合製備各種星形聚合物的多官能團有機鹼金屬引發劑及其製備方法以及用該引發劑製備星形聚合物的方法和製成的星形聚合物，該引發劑的特徵在於可以下述通式表示：



式中：M元素選自Sn, Ti, Al, Si和/或B；

R為碳原子數8~100的烴基，

(接下頁)

英文發明摘要(發明之名稱：POLYFUNCTIONAL ORGANIC ALKALI METAL INITIATOR,)
PROCESS FOR SYNTHESIZING THE SAME AND STAR POLYMER POLYMERIZED
IN ANIONIC POLYMERIZATION AS WELL AS ITS PREPARATION

This invention discloses a polyfunctional organic alkali metal initiator useful for the preparations of various star polymers in anionic polymerization, a process for synthesizing the same and the star polymer manufactured in said anionic polymerization by using said initiator as well as the preparation of said star polymer. Said initiator is characterized in that it has the formula:



wherein: M is an element selected from the group consisting of Sn, Ti, Al, Si and/or B;

R is hydrocarbyl group having 8-100 carbon atoms;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

(承上頁)

$$a = 1 \sim 3$$

$$b = 2.5 \sim 6.5$$

Me為鹼金屬，可選自Na，Li

該引發劑是以有機鹼金屬與共軛二烯烴和/或單烯烴類單體反應，再加入含雜原子的鹵化物合成的。該引發劑具有合成工藝簡單、原料易得、價廉、官能度便於調節的特點。使用該引發劑獲得的星形聚合物具有多條以本發明多官能團有機鹼金屬引發劑為核心向徑向方向伸長的經單體反應產生的聚合鏈臂的放射狀分子結構，並且其分子量分布的GPC譜圖具有均勻的單峰分布的分布特徵。

英文發明摘要(發明之名稱:)

$$a=1-3, b=2.5-6.5 \text{ and}$$

Me is one of alkali metals and can be Na and/or Li.

Said initiator is prepared by reacting an organic alkali metal with a conjugated diene and/or a mono-olefin monomer and subsequently carrying out the synthesis with a hetero-atom-containing halide additionally added. The preparation of said initiator has the advantages of simple synthesis, easily available starting materials, low cost and easier for controlling the degree of functionality. Said star polymer formed by using said initiator has a radiated molecular structure in which several polymeric chain arms formed by polymerizing monomers in polymerization extend radially from said polyfunctional organic alkali metal initiator core. The molecular weight distribution thereof determined by gel permeation chromatography represents a distributing characteristic of a uniform single-peak distribution.

六、申請專利範圍

第86100276號專利案申請專利範圍修正本

修正日期：87年09月

1. 一種用於陰離子聚合製備星形聚合物的引發劑，其特徵在於其通式表示如下：



式中：M元素選自Sn、Ti、Al、Si和／或B；

R為碳原子數8～100的烴基，

Me為鹼金屬，

$$a = 0.7 \sim 3$$

$$b = 2.5 \sim 6.5。$$

2. 如申請專利範圍第1項之引發劑，其中該烴基是單烯烴和／或二烯烴的碳原子數為20～60的聚合產物。
3. 如申請專利範圍第1項之引發劑，其中 $a = 1 \sim 3$ 及 $b = 3 \sim 5$ 。
4. 如申請專利範圍第1項之引發劑，其中該鹼金屬為Na和／或Li。
5. 如申請專利範圍第1項之引發劑，其中該M元素為Sn和／或Si。
6. 一種製備如申請專利範圍第1項所述之引發劑的方法，其特徵在於該方法包括下列步驟，在用量為0.2～2莫耳／100克單體的有機鹼金屬初始引發劑存在下，第一步驟在烴類溶劑中引發二烯烴和／或單烯烴類單體形成分子鏈端帶有活性中心的碳原子數在8～100的烴基；第二步驟加入帶有多個可與活性中心反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

第86100276號專利案申請專利範圍修正本

修正日期：87年09月

1. 一種用於陰離子聚合製備星形聚合物的引發劑，其特徵在於其通式表示如下：



式中：M元素選自Sn、Ti、Al、Si和／或B；

R為碳原子數8～100的烴基，

Me為鹼金屬，

$a = 0.7 \sim 3$

$b = 2.5 \sim 6.5$ 。

2. 如申請專利範圍第1項之引發劑，其中該烴基是單烯烴和／或二烯烴的碳原子數為20～60的聚合產物。
3. 如申請專利範圍第1項之引發劑，其中 $a = 1 \sim 3$ 及 $b = 3 \sim 5$ 。
4. 如申請專利範圍第1項之引發劑，其中該鹼金屬為Na和／或Li。
5. 如申請專利範圍第1項之引發劑，其中該M元素為Sn和／或Si。
6. 一種製備如申請專利範圍第1項所述之引發劑的方法，其特徵在於該方法包括下列步驟，在用量為0.2～2莫耳／100克單體的有機鹼金屬初始引發劑存在下，第一步驟在烴類溶劑中引發二烯烴和／或單烯烴類單體形成分子鏈端帶有活性中心的碳原子數在8～100的烴基；第二步驟加入帶有多個可與活性中心反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

應的基團的化合物 MX_j 和 / 或 $MR'X_{j-1}$ 與活性中心反應，加入的 MX_j 、 $MR'X_{j-1}$ 的用量應使得：

$$A/B = 1.5 \sim 3$$

A：為第一步反應中形成活性中心數

B：為加入 MX_j 或 $MR'X_{j-1}$ 中可與活性中心發生反應的基團總數，形成多官能團有機鋰引發劑 $M_a(RMe)_b$ ，其中：

M 選自 Sn、Ti、Al、Si 和 / 或 B；

X 選自 F、Cl 和 / 或 Br；

R' 為 $C_1 \sim C_8$ 的烷基；

j 的取值與所用 M 元素的價位相等；

而 R、Me、a 及 b 的定義與申請專利範圍第 1 項相同。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該 MX_j 係選自 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 BF_3 和 / 或 $SiCl_4$ ； $MR'X_{j-1}$ 選自 $SnCH_3Cl_3$ 和 / 或 $SiCH_3Cl_3$ 。
8. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中於該第一步驟中，初始引發劑用量為 0.3 ~ 1.5 莫耳每 100 克單體， A/B 為 1.5 ~ 2.5。
9. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該有機鹼金屬為稠環芳烴與鹼金屬的反應產物，該稠環芳烴係選自萘、蒽、菲鹼金屬選自 Na 和 / 或 Li。
10. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該有機鹼金屬為萘鋰。
11. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該二烯烴係選自

六、申請專利範圍

丁二烯、異戊二烯及其衍生物，單烯烴類單體選自苯
乙烯、 α -甲基苯乙烯及其衍生物。

12.如申請專利範圍第6項之方法，其中該烴類溶劑選自
苯、甲苯、環己烷、戊烷、己烷、庚烷、抽餘油、以
及它們的混合物。

13.如申請專利範圍第6項之方法，其中每100克二烯烴
和／或單烯烴類單體中 MX_j 和／或 $MR'X_l$ 的用量為
0.017~0.44莫耳。

14.如申請專利範圍第6項之方法，其中當使用萘鋰，丁
二烯，四氯化錫為反應物時，其步驟為以陰離子反應
的方法淨化反應器，在反應器中加入丁二烯的苯，萘
鋰引發劑，5-50°C反應0.5-2小時，加入 $SnCl_4$ ，在5-50
°C下繼續反應0.5-2小時，得



其中a為1~3，b為2.5~6.5， R'' 為碳原子數在30
~50的烴基。

15.一種星形聚合物，其特徵在於該聚合物係在一種多官
能團有機鹼金屬引發劑存在下使單烯烴和／或二烯烴
單體進行陰離子溶液聚合製成；該星形聚合物具有多
條以上述引發劑為核心向徑向方向伸長的經單體反應
產生的聚合鏈臂的放射狀分子結構，其中所述引發劑
為具有通式為 $M_a(RMe)_b$ 的多官能團有機鹼金屬引發
劑，式中M元素是選自Sn，Ti，Al，Si和／或B的元
素；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

板

訂

六、申請專利範圍

R是碳原子數在8-100的烴基；

Me為鹼金屬；

$a = 0.7 \sim 3$ ，

$b = 2.5 \sim 6.5$ 。

16. 一種星形聚合物，其特徵在於該聚合物在一種多官能團有機鹼金屬引發劑存在下使單烯烴和 / 或二烯烴單體進行陰離子溶液聚合製成，該聚合物具有多條以一種多官能團有機鹼金屬引發劑為核心向徑向方向伸長的經單體反應產生的聚合鏈臂的放射狀分子結構，該聚合物分子量分布的GPC譜圖為均勻的單峰分布；所述引發劑為具有通式為 $M_a(RMe)_b$ 的多官能團有機鹼金屬引發劑，式中M元素是選自Sn，Ti，Al，Si和 / 或B的元素；

R是碳原子數在8~100的烴基；

Me為鹼金屬；

$a = 0.7 \sim 3$ ； $b = 2.5 \sim 6.5$ 。

其中所述單體為二烯烴和 / 或單烯烴。

17. 如申請專利範圍第15或16之星形聚合物，其中該單體係選自丁二烯、異戊二烯、戊二烯及它們的同系物、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及它們的同系物、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及它們的混合物。
18. 如申請專利範圍第15或16項之星形聚合物，其中該聚合物是單體選自丁二烯、異戊二烯、戊二烯及它們的同系物、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及它們的同系物、

六、申請專利範圍

丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯的均聚物。

- 19.如申請專利範圍第15或16項之星形聚合物，其中該聚合物是二種或二種以上選自丁二烯、異戊二烯、戊二烯及它們的同系物、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及它們的同系物、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯的單體的共聚物。
- 20.一種星形聚合物的製備方法，其特徵在於該方法包括在一種多官能團有機鹼金屬引發劑存在下，使單烯烴和／或二烯烴單體在烴類溶劑中進行陰離子溶液聚合反應，所述引發劑是通式為 $M_a(RMe)_b$ 的化合物，式中：
M元素選自Sn，Ti，Al，Si和／或B；
R是碳原子數在8~100的烴基；
Me為鹼金屬，
 $a=0.7\sim 3$ ，
 $b=2.5\sim 6.5$ 。
- 21.如申請專利範圍第20項之方法，其中該烴基是單烯烴和／或二烯烴單體的碳原子數為20~60的聚合產物；所述單體選自丁二烯、異戊二烯、戊二烯及它們的同系物、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及它們的同系物、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及它們的混合物。
- 22.如申請專利範圍第20項之方法，其中該鹼金屬為Na和／或Li。
- 23.如申請專利範圍第20項之方法，其中該M元素係選自Sn和／或Si。
- 24.如申請專利範圍第20項之方法，其中該單體係選自丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

六、申請專利範圍

二烯、異戊二烯、戊二烯及它們的同系物，苯乙烯， α -甲基苯乙烯及它們的同系物、丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯及它們的混合物。

25.如申請專利範圍第20項之方法，其中該烴類溶劑選自苯、甲苯、環己烷、戊烷、己烷、庚烷、抽餘油、及它們的混合物。

26.如申請專利範圍第20項之方法，其中該引發劑的用量範圍以活性鹼金屬毫莫耳量計為每100克單體使用0.5~10毫莫耳。

27.如申請專利範圍第20項之方法，其中該單體的用量範圍為5~20% (基於該聚合反應中之總重量計)。

28.如申請專利範圍第20項之方法，其中該陰離子溶液聚合中加有路易斯鹼調節劑，該調節劑選自二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、六甲基磷酰三胺、四甲基乙二胺、四氫呋喃、二氧六環和/或三乙胺。

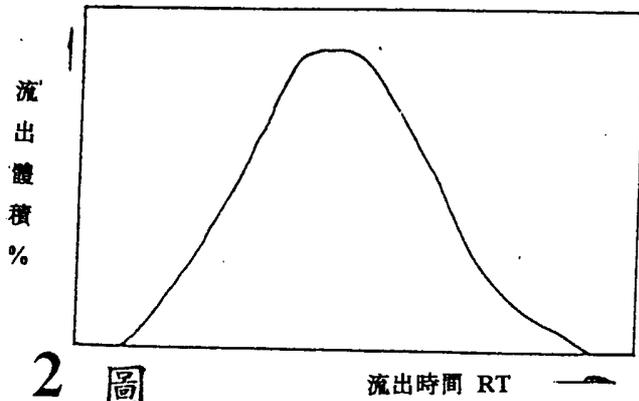
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

公告本

87年11月 補

第 1 圖

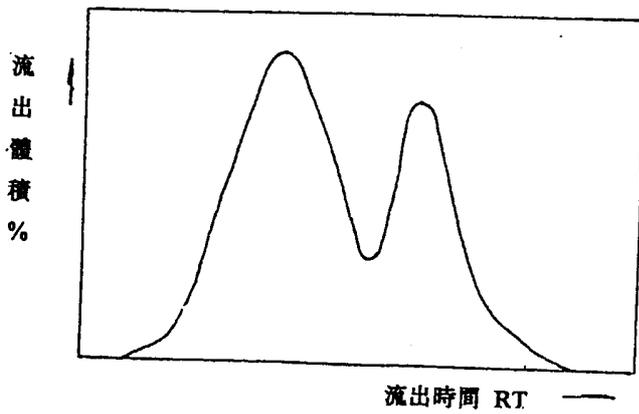


實施例 5 合成
的星形 S_n - SBR
的 GPC 譜圖

平均臂數 = 3.8

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.81;$$

第 2 圖



Shell 公司

S - 1215 的

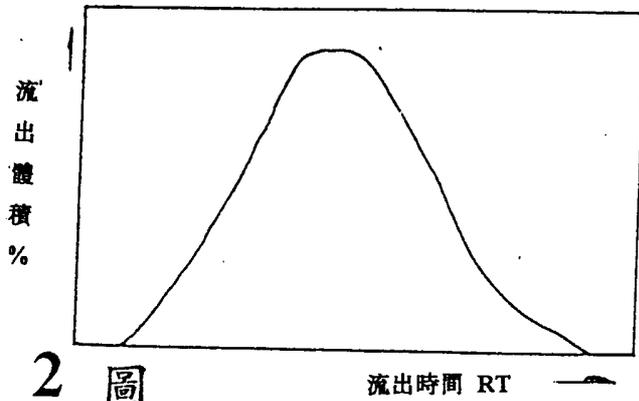
GPC 譜圖

$$(\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.86)$$

公告本

87年11月 補

第 1 圖

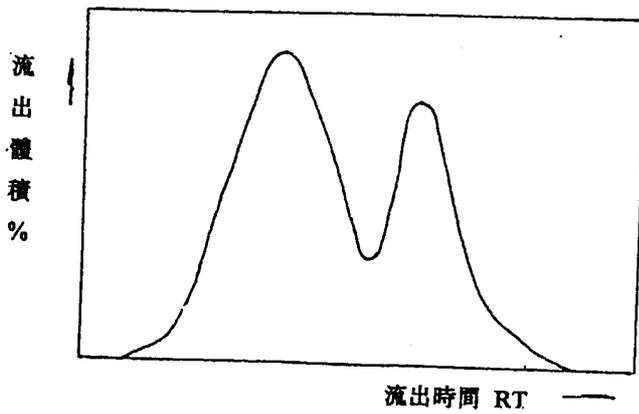


實施例 5 合成
的星形 S_n - SBR
的 GPC 譜圖

平均臂數 = 3.8

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.81;$$

第 2 圖



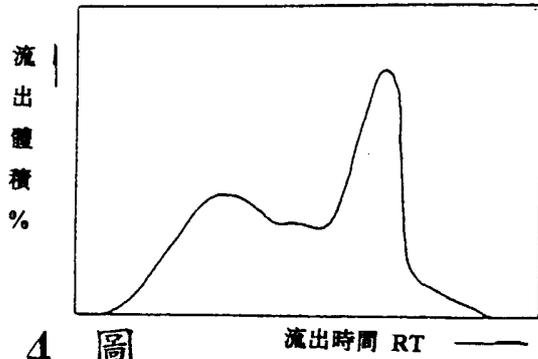
Shell 公司

S - 1215 的

GPC 譜圖

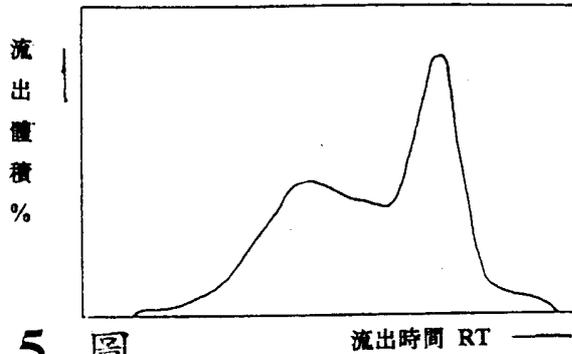
$$(\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.86)$$

第 3 圖



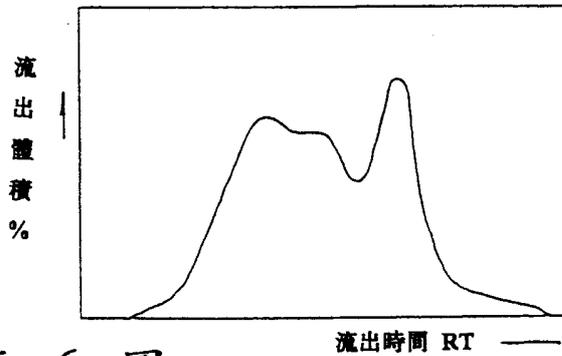
JSR 公司
SL - 552
的 GPC 譜圖
($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2.05$)

第 4 圖



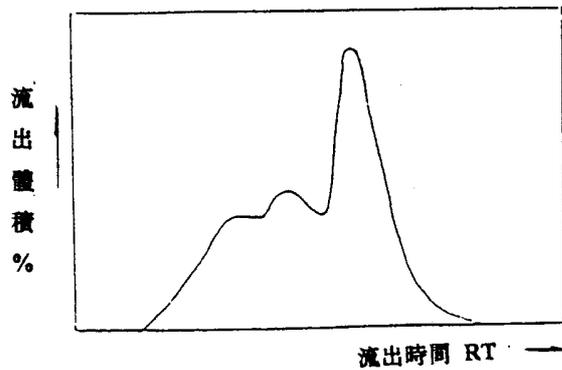
旭化成公司
1204
的 GPC 譜圖
($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2.39$)

第 5 圖



瑞翁公司
NS - 1100
的 GPC 譜圖
($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2.17$)

第 6 圖



瑞翁公司
NS - 1144
的 GPC 譜圖
($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.74$)