(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102770418 B
(45)授权公告日 2015.09.23

(21)申请号 201080064552.9
(22)申请日 2010.12.22
(30)优先权数据
61/288,900 2009.12.22 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.08.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/061795 2010.12.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/087841 EN 2011.07.21
(73)专利权人 株式会社普利司通
地址 日本东京都
(72)发明人 特伦斯·E·霍根 W·卡瑞迪纳
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
C07D 305/06(2006.01)
C08F 2/44(2006.01)
C08F 32/02(2006.01)
C08F 36/02(2006.01)

(56)对比文件
EP 0215256 A1,1987.03.25,
US 6693160 B1,2004.02.17,
WO 2008100309 A1,2008.08.21,
GB 781721 A,1957.08.21,
US 7279527 B2,2007.10.09,
Benjamin P. Hay.Search for Improved Host Architectures: Application of de Novo Structure-Based Design and High-Throughput Screening Methods To Identify Optimal Building Blocks for Multidentate Ethers.《J. AM. CHEM. SOC》.2005,17043-17053.
V. M. MICOVIC.THE REACTION OF LEAD TETRA-ACETATE WITH SOME UNBRANCHED a,w-DIOLS.《Tetrahedron》.1969,985-993.

审查员 费嘉

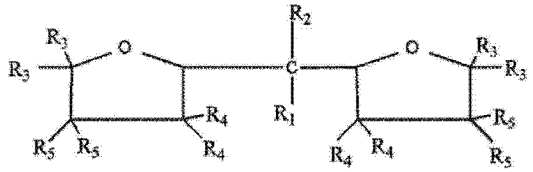
权利要求书2页 说明书21页 附图6页

(54)发明名称

改进的乙烯基改性剂组合物和利用该组合物的工艺

(57)摘要

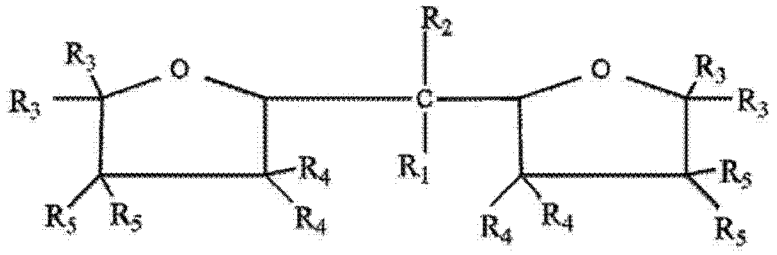
提供一种包含氧杂环戊基化合物的组合物,所述组合物包括特定量的一种或多种特定结构的氧杂环戊基化合物的内消旋异构体。还提供在聚合过程中使用该组合物作为乙烯基含量改性剂的方法。式(I)



(I)

CN 102770418 B

1. 一种组合物，其包括选自由以下化合物组成的组的至少一种氧杂环戊基化合物：



其中 R_1 和 R_2 独立地为氢或烷基，以及 $-CR_1R_2-$ 中碳原子总数的范围为 1 至 9 之间；R_3、R_4 和 R_5 独立地为 -H 或 $-C_nH_{2n+1}$，其中 n = 1-6，以及其中所述至少一种氧杂环戊基化合物包括至少 60 重量％的所述至少一种氧杂环戊基化合物的内消旋异构体，余量包括 D 和 L 立体异构体。

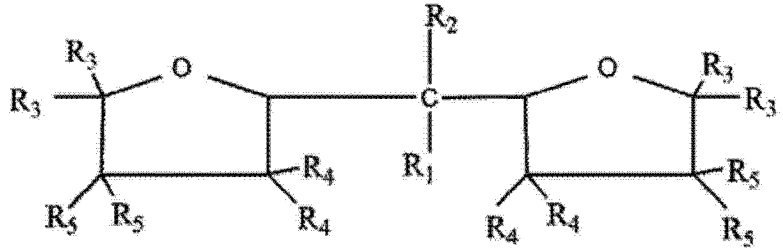
2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述内消旋异构体包括所述至少一种氧杂环戊基化合物的至少 75 重量％。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述内消旋异构体包括所述至少一种氧杂环戊基化合物的至少 90 重量％。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述氧杂环戊基化合物包括 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述组合物为纯化的混合物，所述纯化的混合物由 D,L 和内消旋型氧杂环戊基化合物的混合物的分离而产生。

6. 一种聚合工艺，其包括在如下组合物的存在下将至少一种共轭二烯单体聚合的步骤，所述组合物包括选自由以下化合物组成的组的至少一种氧杂环戊基化合物：



其中 R_1 和 R_2 独立地为氢或烷基，以及 $-CR_1R_2-$ 中碳原子总数的范围为 1 至 9；R_3、R_4 和 R_5 独立地为 -H 或 $-C_nH_{2n+1}$，其中 n = 1-6，其中所述组合物包括至少 60 重量％的所述至少一种氧杂环戊基化合物的内消旋异构体，其中所述工艺生产出聚二烯聚合物。

7. 根据权利要求 6 所述的工艺，其中所述内消旋异构体为所述组合物的至少 75 重量％。

8. 根据权利要求 6 所述的工艺，其中所述内消旋异构体为所述组合物的至少 90 重量％。

9. 根据权利要求 6 所述的工艺，其中所述氧杂环戊基化合物包括 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷。

10. 根据权利要求 9 所述的工艺，其中所述内消旋异构体为所述组合物的至少 90 重量％。

11. 根据权利要求 6 所述的工艺，其进一步包括聚合至少一种乙烯基芳香族单体的步

骤。

12. 根据权利要求 11 所述的工艺，其中所述至少一种乙烯基芳香族单体选自由苯乙烯、α - 甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基萘和其混合物组成的组。

13. 根据权利要求 11 所述的工艺，其中所述至少一种共轭二烯单体选自由 1,3- 丁二烯、异戊二烯、1,3- 戊二烯、2,3- 二甲基 -1,3- 丁二烯、1,3- 己二烯、2- 甲基 -1,3- 戊二烯、3,4- 二甲基 -1,3- 己二烯、4,5- 二乙基 -1,3- 辛二烯、3- 丁基 -1,3- 辛二烯、苯基 -1,3- 丁二烯和其混合物组成的组。

14. 根据权利要求 11 所述的工艺，其中所得聚二烯聚合物为具有乙烯基含量为 10％至小于 100％的嵌段共聚物。

15. 根据权利要求 6 所述的工艺，其进一步包括使用至少一种有机金属阴离子引发剂。

16. 根据权利要求 15 所述的工艺，其中所述至少一种有机金属阴离子引发剂选自由有机锂、有机镁、有机钠、有机钾、三有机锡锂化合物和其混合物组成的组。

17. 根据权利要求 6 所述的工艺，其进一步包括使用至少一种终止剂、偶联剂或交联剂。

18. 根据权利要求 6 所述的工艺，其中所述至少一种共轭二烯单体选自由 1,3- 丁二烯、异戊二烯、1,3- 戊二烯、2,3- 二甲基 -1,3- 丁二烯、1,3- 己二烯、2- 甲基 -1,3- 戊二烯、3,4- 二甲基 -1,3- 己二烯、4,5- 二乙基 -1,3- 辛二烯、3- 丁基 -1,3- 辛二烯、苯基 -1,3- 丁二烯和其混合物组成的组。

19. 根据权利要求 6 所述的工艺，其中所述内消旋异构体与所述有机金属阴离子引发剂的摩尔比为 0.001:1 至 1:1。

20. 一种聚合工艺，其包括在氧杂环戊基化合物 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基) 丙烷的存在下使 1,3- 丁二烯聚合，其中

所述氧杂环戊基化合物包括至少 52 重量％的所述内消旋异构体，

所述工艺生产具有乙烯基含量在 10 至 65％之间的聚二烯聚合物，

所述工艺包括使用有机锂阴离子引发剂，和

进行所述聚合工艺以致峰值聚合温度在 85℃至 120℃之间。

21. 根据权利要求 20 所述的聚合工艺，其中所述工艺进一步包括将苯乙烯与 1,3- 丁二烯聚合以生产共聚物。

22. 根据权利要求 20 所述的聚合工艺，其进一步包括使用至少一种终止剂、偶联剂或交联剂。

改进的乙烯基改性剂组合物和利用该组合物的工艺

技术领域

[0001] 实施方案涉及包含氧杂环戊基化合物的组合物，并在聚合方法中使用该组合物作为乙烯基含量改性剂，所述组合物包括特定量的一种或多种特定结构的氧杂环戊基化合物的内消旋异构体。

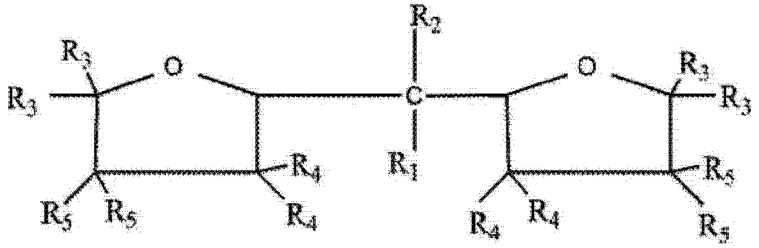
背景技术

[0002] 低聚的氧杂环戊基化合物已经用作在由包含至少一种共轭二烯单体的单体体系制备具有 10 至 95% 之间的 1,2- 微结构的（共）聚合物中的微结构（1,2- 乙烯基含量）改性剂。某一些氧杂环戊基化合物具有至少两个手性中心，这导致 D,L 和内消旋立体异构体的存在。氧杂环戊基化合物如 2,2- 二（2- 四氢呋喃基）丙烷的商购可得的组合物包含约 50%D,L 异构体和约 50% 内消旋异构体的混合物。

发明内容

[0003] 此处公开的实施方案涉及包含氧杂环戊基化合物的组合物，所述组合物包括特定量的一种或多种特定结构的氧杂环戊基化合物的内消旋异构体。存在于组合物中的至少一种氧杂环戊基化合物选自由以下化合物组成的组：

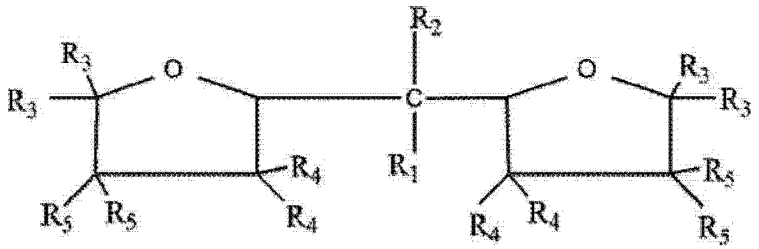
[0004]



[0005] 其中 R_1 和 R_2 独立地为氢或烷基，以及 $-CR_1R_2-$ 中碳原子总数 的范围在 1 至 9 之间，包括 1 和 9 在内；R_3、R_4 和 R_5 独立地为 -H 或 $-C_nH_{2n+1}$，其中 n=1-6。所述组合物包括至少 52 重量 % 的至少一种氧杂环戊基化合物的内消旋异构体。

[0006] 另外的实施方案包括用于生产聚二烯聚合物的聚合工艺，所述聚合工艺包括在包括选自由以下化合物组成的组的至少一种氧杂环戊基化合物的组合物的存在下将至少一种共轭二烯单体聚合：

[0007]



[0008] 其中 R_1 和 R_2 独立地为氢或烷基，以及 $-CR_1R_2-$ 中碳原子总数的范围在 1 至 9 之间，包括 1 和 9 在内；R_3、R_4 和 R_5 独立地为 -H 或 $-C_nH_{2n+1}$，其中 n=1-6。所述组合物包括至少 52

重量％的至少一种氧杂环戊基化合物的内消旋异构体。

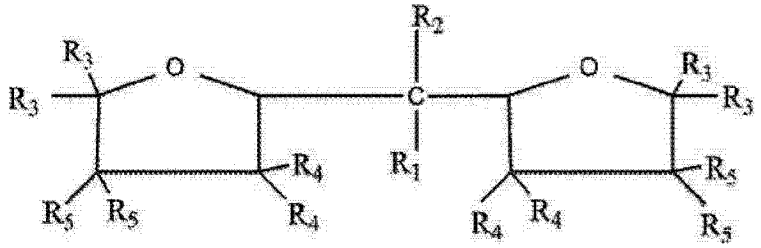
[0009] 另外的实施方案包括相对高温的聚合工艺，其包括在氧杂环戊基化合物 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷的存在下将 1,3- 丁二烯聚合，其中所述氧杂环戊基化合物包括至少 52 重量％的内消旋异构体。此类方法生产具有乙烯基含量在 10 至 65％之间的聚二烯聚合物，包括有机锂阴离子引发剂的使用，并在 85℃至 120℃之间的温度下进行。

具体实施方式

[0010] 本公开涉及包含氧杂环戊基化合物的组合物，并在聚合工艺中使用该组合物作为乙烯基含量改性剂，所述组合物包括特定量的一种或多种特定结构的氧杂环戊基化合物的内消旋异构体。已出乎意料地发现，内消旋异构体当用作聚合反应中的乙 烯基含量改性剂时，比商购可得的和之前已利用的 D,L 和内消旋异构体的混合物更活泼 (active)。内消旋异构体的增加活性使得使用相对较少的氧杂环戊基化合物便获得与商购可得的 D,L 和内消旋异构体的混合物相同的结果。氧杂环戊基化合物如 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷的商购可得的组合物包含约 50％(即，50％+/-1％)D,L 异构体和约 50％(即，50％+/-1％) 内消旋异构体的混合物。

[0011] 此处公开的实施方案涉及包含氧杂环戊基化合物的组合物，所述组合物包括至少 52 重量％的一种或多种氧杂环戊基化合物的内消旋异构体。至少一种氧杂环戊基化合物选自由以下化合物组成的组：

[0012]



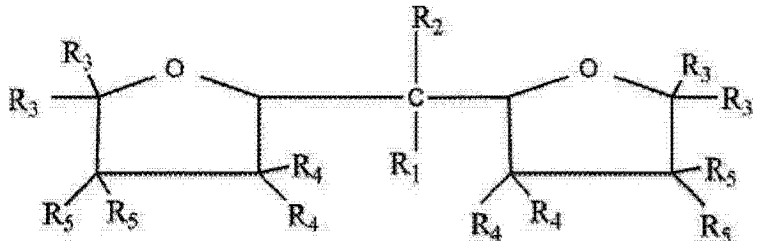
[0013] 其中 R_1 和 R_2 独立地为氢或烷基，以及 $-CR_1R_2-$ 中碳原子总数的范围在 1 至 9 之间，包括 1 和 9 在内；R_3、R_4 和 R_5 独立地为 -H 或 $-C_nH_{2n+1}$，其中 n=1-6。所述组合物包括至少 52 重量％的至少一种氧杂环戊基化合物的内消旋异构体，余量包括 D 和 L 立体异构体。在其他实施方案中，所述组合物包括至少 55 重量％、至少 60 重量％、至少 75 重量％、至少 90 重量％或 100 重量％的内消旋异构体。在某些实施方案中，所述组合物仅包括一种氧杂环戊基化合物，而在其他实施方案中，其包括两种、三种或多种不同的氧杂环戊基化合物。在某些实施方案中，至少一种氧杂环戊基化合物包括 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷。

[0014] 在某些实施方案中，包括至少一种选自上述具体的组的氧杂环戊基化合物的组合物可以为纯化的混合物，所述纯化的混 合物通过公知技术如柱色谱法或分馏法由 D,L 和内消旋型氧杂环戊基化合物的混合物的分离而产生。具体地考虑，可以利用其他分离技术（目前已知的那些分离技术和未来将发展出的其他分离技术）获得包含特定量的至少一种氧杂环戊基化合物的内消旋异构体的组合物。在其他实施方案中，内消旋异构体可以优选在至少一种氧杂环戊基化合物的合成期间生产。

[0015] 另外的实施方案包括用于生产聚二烯聚合物的聚合工艺，所述聚合工艺包括在包括选自由以下化合物组成的组的至少一种氧杂环戊基化合物的组合物的存在下将至少一

种共轭二烯单体聚合：

[0016]



[0017] 其中 R_1 和 R_2 独立地为氢或烷基，以及 $-CR_1R_2-$ 中碳原子总数的范围在 1 至 9 之间，包括 1 和 9 在内；R_3、R_4 和 R_5 独立地为 -H 或 $-C_nH_{2n+1}$，其中 n=1-6。如下所讨论的，在所述方法中可以利用各种 1,3- 二烯单体。所述组合物包括至少 52 重量 % 的至少一种氧杂环戊基化合物的内消旋异构体，余量包括 D 和 L 立体异构体。在其他实施方案中，所述组合物包括至少 55 重量 %、至少 60 重量 %、至少 75 重量 %、至少 90 重量 % 或 100 重量 % 的内消旋异构体。在某些实施方案中，所述组合物仅包括一种氧杂环戊基化合物，而在其他实施方案中，其包括两种、三种或多种不同的氧杂环戊基化合物。在某些实施方案中，至少一种氧杂环戊基化合物包括 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷。

[0018] 聚合工艺可任选包括至少一种另外的单体与至少一种共轭二烯单体的共聚，所述另外的单体包括，但不限于，至少一种 乙烯基芳香族单体。如下所讨论的，可在该方法中使用各种乙烯基芳香族单体。所得聚二烯共聚物可采取各种形式，所述形式包括，但不限于无规共聚物和嵌段共聚物。在某些实施方案中，共聚物为聚丁二烯、聚苯乙烯和任选地聚异戊二烯的嵌段共聚物。在具体实施方案中，（共）聚合物为氢化或部分氢化的。

[0019] 嵌段共聚物可包括至少一种聚乙烯基芳香族嵌段和至少一种聚二烯嵌段。在一个实施方案中，聚二烯嵌段的特征在于相对高的乙烯基含量。在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物可由式 I 定义：

[0020] α -V-D- ω′

[0021] 其中 V 为聚乙烯基芳香族嵌段，D 为聚二烯嵌段，α 和 ω′ 各自独立地为氢原子、官能团或者聚合物链段或嵌段，其中 D 的特征在于乙烯基含量至少为 50%。

[0022] 在一个或多个实施方案中，聚乙烯基芳香族嵌段包括三个或多个源自乙烯基芳香族单体聚合的链节单元。在一个或多个实施方案中，官能团包括包含至少一个杂原子的有机或无机部分。在一个或多个实施方案中，聚合物链段包括均聚物或共聚物。

[0023] 在一个或多个实施方案中，式 I 中 D 的特征在于，乙烯基含量（即，位于 1,2- 微结构的链节单元的百分数）为至少 10%，在其他实施方案中至少 50%，在其他实施方案中至少 55%，在其他实施方案中至少 60%，在其他实施方案中至少 65%，在其他实施方案中至少 70%，在其他实施方案中至少 75%，在其他实施方案中至少 80% 和在其他实施方案中至少 85%。在这些或其他实施方案中，式 I 中 D 的特征在于，乙烯基含量小于 100%，在其他实施方案中小于 95%，在其他实施方案中小于 90%，在其他实施方案中小于 85% 和在其他实施方案中小于 80%。乙烯基含量可由质子 NMR 确定，如此处所述，是指位于 1,2- 微结构的链节单元基于源自共轭二烯单体聚合的总链节单元的百分数。

[0024] 在一个或多个实施方案中，式 I 中的 D 嵌段包括至少 250 个源自共轭二烯单体聚合的链节单元、在其他实施方案中至少 350 个、在其他实施方案中至少 450 个和在其他实施

方案中至少 550 个。在这些或其他实施方案中，式 I 中的 D 嵌段包括小于 800 个源自共轭二烯单体聚合的链节单元、在其他实施方案中小于 750 个、在其他实施方案中小于 700 个、在其他实施方案中小于 650 个和在其他实施方案中小于 600 个。

[0025] 在一个或多个实施方案中，式 I 的 V 嵌段包括至少 50 个源自乙烯基芳香族单体聚合的链节单元，在其他实施方案中至少 120 个、在其他实施方案中至少 145 个、在其他实施方案中至少 160 个、在其他实施方案中至少 180 个、在其他实施方案中至少 200 个和在其他实施方案中至少 225 个。在这些或其他实施方案中，式 I 的 V 嵌段包括小于 400 个源自乙烯基芳香族单体聚合的链节单元、在其他实施方案中小于 350 个、在其他实施方案中小于 325 个、在其他实施方案中小于 300 个和在其他实施方案中小于 280 个。

[0026] 在一个或多个实施方案中，由式 I 定义的嵌段共聚物的特征在于低水平递变 (tapering)，还可称作聚合物链的嵌段之间的无规度。换言之，例如，嵌段共聚物的乙烯基芳香族嵌段（如，聚苯乙烯嵌段），若有的话，在嵌段中将具有数量有限的源自共轭二烯（如，1,3- 丁二烯）的链节单元。出于本说明书的目的，递变将指在存在于给定嵌段中作为该嵌段中杂质的链节单元（如，聚丁二烯嵌段内的苯乙烯链节单元）的水平或量（以摩尔计）。在一个或多个实施方案中，由式 I 定义的嵌段共聚物的嵌段包括小于 5% 的在嵌段共聚物的任何给定嵌段中的递变、在其他实施方案 中小于 3%、在其他实施方案中小于 1% 和在其他实施方案中小于 0.5%。在这些或其他实施方案中，由式 I 定义的嵌段共聚物的嵌段基本上没有递变，包括不会对嵌段共聚物造成显著影响的递变量或更小。在一个或多个实施方案中，由式 I 定义的嵌段共聚物的嵌段没有递变。

[0027] 在一个或多个实施方案中，α 为源自二烯单体聚合的二烯嵌段，因此，嵌段共聚物可由式 II 定义：

[0028] d-V-D-ω’

[0029] 其中 d 为源自二烯单体聚合的聚二烯嵌段，V、D 和 ω’ 如上述对式 I 的定义，其中 D 和 d 的特征在于乙烯基含量至少为 50%。

[0030] 在一个或多个实施方案中，式 II 中 d 的特征在于，乙烯基含量（即，位于 1,2- 微结构的链节单元的百分数）为至少 10%，在其他实施方案中至少 50%，在其他实施方案中至少 55%，在其他实施方案中至少 60%，在其他实施方案中至少 65%，在其他实施方案中至少 70%，在其他实施方案中至少 75%，在其他实施方案中至少 80% 和在其他实施方案中至少 85%。在这些或其他实施方案中，D 的特征在于，乙烯基含量小于 100%，在其他实施方案中小于 95%，在其他实施方案中小于 90%，在其他实施方案中小于 85% 和在其他实施方案中小于 80%。

[0031] 在一个或多个实施方案中，式 II 中的 d 包括至少 10 个源自共轭二烯单体聚合的链节单元、在其他实施方案中至少 40 个、在其他实施方案中至少 60 个和在其他实施方案中至少 80 个、在其他实施方案中至少 100 个和在其他实施方案中至少 120 个。在这些或其他实施方案中，式 II 中的 d 包括小于 500 个源自共轭二烯单体聚合的链节单元、在其他实施方案中小于 350 个、在其他实施方案中小于 250 个、在其他实施方案中小于 200 个、在其他实施方案中小于 180 个、在其他实施方案中小于 160 个和在其他实施方案中小于 120 个。

[0032] 在一个或多个实施方案中，由式 II 定义的嵌段共聚物的嵌段包括小于 5% 的在嵌段共聚物的任何给定嵌段中的递变、在其他实施方案中小于 3%、在其他实施方案中小于 1% 和在其他实施方案中小于 0.5%。在这些或其他实施方案中，由式 II 定义的嵌段共聚物的嵌

段基本上没有递变，包括不会对嵌段共聚物造成显著影响的递变量或更小。在一个或多个实施方案中，由式 II 定义的嵌段共聚物的嵌段没有递变。

[0033] 在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物可由式 III 定义：

[0034] α-V°-D-V'-ω'

[0035] 其中各 V 独立地为聚乙烯基芳香族嵌段，D 为聚二烯嵌段，α 和 ω' 各自独立地为氢原子、官能团或聚合物链段或嵌段，其中 D 的特征在于乙烯基含量至少为 50%。

[0036] 在一个或多个实施方案中，式 III 中 D 的特征在于乙烯基含量（即，位于 1,2- 微结构的链节单元的百分数）为至少 10%，在其他实施方案中至少 50%，在其他实施方案中至少 55%，在其他实施方案中至少 60%，在其他实施方案中至少 65%，在其他实施方案中至少 70%，在其他实施方案中至少 75%，在其他实施方案中至少 80% 和在其他实施方案中至少 85%。在这些或其他实施方案中，D 的特征在于乙烯基含量小于 100%，在其他实施方案中小于 95%，在其他实施方案中小于 90%，在其他实施方案中小于 85% 和在其他实施方案中小于 80%。

[0037] 在一个或多个实施方案中，式 III 的 D 包括至少 250 个源自共轭二烯单体聚合的链节单元、在其他实施方案中至少 350 个、在其他实施方案中至少 450 个和在其他实施方案中至少 550 个。在这些或其他实施方案中，式 III 中的 D 嵌段包括小于 800 个源自共轭二烯单体聚合的链节单元、在其他实施方案中小于 750 个、在其他实施方案中小于 700 个、在其他实施方案中小于 650 个和在其他实施方案中小于 600 个。

[0038] 在一个或多个实施方案中，式 III 的 V° 和 V' 嵌段各自独立地包括至少 25 个源自乙烯基芳香族单体聚合的链节单元、在其他实施方案中至少 60 个、在其他实施方案中至少 75 个、在其他实施方案中至少 80 个、在其他实施方案中至少 90 个、在其他实施方案中至少 100 个和在其他实施方案中至少 115 个。在这些或其他实施方案中，V° 和 V' 各自独立地包括小于 200 个源自乙烯基芳香族单体聚合的链节单元、在其他实施方案中小于 175 个、在其他实施方案中小于 160 个、在其他实施方案中小于 150 个和在其他实施方案中小于 140 个。

[0039] 在一个或多个实施方案中，V° 链节单元与 V' 链节单元的比为至少 0.2:1，在其他实施方案中至少 0.4:1，在其他实施方案中至少 0.6:1，在其他实施方案中至少 0.8:1，在其他实施方案中至少 0.9:1 和在其他实施方案中至少 0.95:1。在这些或其他实施方案中，V° 链节单元与 V' 链节单元的比小于 4:1，在其他实施方案中小于 3:1，在其他实施方案中小于 2:1，在其他实施方案中小于 1.5:1，在其他实施方案中小于 1.1:1 和在其他实施方案中小于 1.05:1。在一个或多个实施方案中，V° 链节单元与 V' 链节单元的比为约 1:1。

[0040] 在一个或多个实施方案中，由式 III 定义的嵌段共聚物的嵌段包括小于 5% 的在嵌段共聚物的任何给定嵌段中的递变、在其他实施方案中小于 3%、在其他实施方案中小于 1% 和在其他实施方案中小于 0.5%。在这些或其他实施方案中，由式 III 定义的嵌段共聚物的嵌段基本上没有递变，包括不会对嵌段共聚物造成显著影响的递变量或更小。在一个或多个实施方案中，由式 III 定义的嵌段共聚物的嵌段没有递变。

[0041] 在一个或多个实施方案中，式 III 的 α 为二烯嵌段，因此，嵌段共聚物可由式 IV 定义：

[0042] d-V°-D-V'-ω'

[0043] 其中 d 为聚二烯嵌段，V°、V'、D 和 ω' 如上所述对式 III 的定义，其中 D 和 d 的特征在于乙烯基含量至少为 50%。

[0044] 在一个或多个实施方案中，式 IV 中 d 的特征在于乙烯基含量（即，位于 1,2- 微结构的链节单元的百分数）为至少 10%，在其他实施方案中至少 50%，在其他实施方案中至少 55%，在其他实施方案中至少 60%，在其他实施方案中至少 65%，在其他实施方案中至少 70%，在其他实施方案中至少 75%，在其他实施方案中至少 80% 和在其他实施方案中至少 85%。在这些或其他实施方案中，式 IV 中 d 的特征在于乙烯基含量小于 100%，在其他实施方案中小于 95%，在其他实施方案中小于 90%，在其他实施方案中小于 85% 和在其他实施方案中小于 80%。在一个或多个实施方案中，式 IV 的 d 包括至少 10 个源自共轭二烯单体聚合的链节单元、在其他实施方案中至少 40 个、在其他实施方案中至少 60 个和在其他实施方案中至少 80 个、在其他实施方案中至少 100 个和在其他实施方案中至少 120 个。在这些或其他实施方案中，式 IV 的 d 包括小于 500 个源自共轭二烯单体聚合的链节单元、在其他实施方案中小于 350 个、在其他实施方案中小于 250 个、在其他实施方案中小于 200 个、在其他实施方案中小于 180 个、在其他实施方案中小于 160 个和在其他实施方案中小于 120 个。

[0045] 在一个或多个实施方案中，全部嵌段共聚物的峰值分子量 (Mp) 可为至少 40kg/ 摩尔，在其他实施方案中至少 50kg/ 摩尔，在其他实施方案中至少 60kg/ 摩尔和在其他实施方案中至少 70kg/ 摩尔。在这些或其他实施方案中，全部嵌段共聚物的峰值分子量可小于 150kg/ 摩尔，在其他实施方案中小于 125kg/ 摩尔，在其 他实施方案中小于 100kg/ 摩尔和在其他实施方案中小于 90kg/ 摩尔。

[0046] 在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物的总乙烯基含量可为至少 10%，在其他实施方案中至少 50%，在其他实施方案中至少 55%，在其他实施方案中至少 60%，在其他实施方案中至少 65%，在其他实施方案中至少 70%，在其他实施方案中至少 75%，在其他实施方案中至少 80% 和在其他实施方案中至少 85%。在这些或其他实施方案中，式 IV 中 d 的特征在于乙烯基含量小于 100%，在其他实施方案中小于 95%，在其他实施方案中小于 90%，在其他实施方案中小于 85% 和在其他实施方案中小于 80%。如本领域熟练技术人员将理解的，嵌段共聚物的总乙烯基含量可通过调整特定二烯嵌段的乙烯基含量来调整。例如，在嵌段共聚物由式 II 和 IV 所定义的情况下，d 嵌段的乙烯基含量可增加，而不必须提供 D 嵌段的相应增加，从而影响嵌段共聚物乙烯基含量的总体增加。

[0047] 在一个或多个实施方案中，由式 IV 表示的嵌段共聚物的嵌段包括小于 5% 的在嵌段共聚物的任何给定嵌段中的递变、在其他实施方案中小于 3%、在其他实施方案中小于 1% 和在其他实施方案中小于 0.5%。在这些或其他实施方案中，由式 IV 定义的嵌段共聚物的嵌段基本上没有递变，包括不会对嵌段共聚物造成显著影响的递变量或更小。在一个或多个实施方案中，由式 IV 定义的嵌段共聚物的嵌段没有递变。

[0048] 在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物可采用阴离子聚合技术来合成。在一个或多个实施方案中，活性聚合物包括阴离子聚合的聚合物（即，通过阴离子聚合技术制备的聚合物）。阴离子聚合的活性聚合物可通过使阴离子引发剂与某些不饱和单体反应从而增长聚合物结构来形成。贯穿聚合物的形成和增长， 聚合物结构可为阴离子的或“活性的”。随后添加到反应的新批次单体可加成至现有链的活性端并增加聚合度。因此，活性聚合物包括具有活性或反应性端的聚合物链段。阴离子聚合进一步记载于 George Odian, Principles of Polymerization, 第 5 章（第三版，1991），或 Panek, 94J. Am. Chem. Soc., 8768(1972)，将其引入此处以作参考。

[0049] 在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物可通过连续添加产生各种嵌段的不同单体来制备。例如，可投入乙烯基芳香族单体并聚合，从而形成活性聚乙烯基芳香族活性聚合物链。在消耗或基本消耗完乙烯基芳香族单体后，可投入共轭二烯单体。将共轭二烯单体加成至活性聚乙烯基芳香族链并形成与之相连的聚二烯嵌段。在消耗或基本消耗完二烯单体后，可添加另外的单体从而形成与该共聚物相连的另一嵌段。例如，可投入乙烯基芳香族单体，从而形成另一乙烯基芳香族嵌段。该过程可持续到活性聚合物猝灭（如，质子化）。

[0050] 可采用阴离子聚合引发剂来开始该过程，尽管如本领域熟练技术人员所理解的，其他方法也可用于引发聚合。

[0051] 为了获得期望的聚二烯嵌段的乙烯基含量，二烯单体的聚合可在此处所述的包含氧杂环戊基化合物的组合物的存在下进行，同时使聚合介质保持低于一定临界温度(threshold temperature)。

[0052] 在一个或多个实施方案中，聚二烯嵌段（即，D 和 d）的聚合通过将初始胶料温度(batch temperature)（即，在二烯单体聚合开始时聚合介质的温度）设置在 30℃以下的温度来进行，在其他实施方案中在 25℃以下，在其他实施方案中在 20℃以下，在其他实施方案中在 15℃以下和在其他实施方案中在 12℃以下。在这些或其他实施方案中，可将初始胶料温度设置在 -10℃以上、在其他实施方案中在 0℃以上和在其他实施方案中在 5℃以上。

[0053] 在一个或多个实施方案中，保持共轭二烯单体聚合期间（即，在聚二烯嵌段 D 或 d 形成期间）聚合介质的温度，以便获得 60℃以下的峰值聚合温度、在其他实施方案中 55℃以下、在其他实施方案中 50℃以下、在其他实施方案中 48℃以下、在其他实施方案中 45℃以下、在其他实施方案中 40℃以下、在其他实施方案中 35℃以下和在其他实施方案中 30℃以下。如本领域熟练技术人员所理解的，初始胶料温度以及峰值聚合温度可通过采用多种技术及其组合来控制。例如，可以调节夹套温度，可以采用回流冷凝器，可以选择特定溶剂，并可以调节聚合的固体浓度。已出乎意料地发现，将二 - 氧杂环戊基丙烷及其低聚物用作嵌段共聚物生产中的乙烯基改性剂有利地使峰值聚合温度相对高，并且还获得了相对高的乙烯基聚二烯嵌段的益处。如本领域熟练技术人员所理解的，这是极其有利的，因为其使得以相对高的聚合速率生产嵌段共聚物，产生相对高体积的聚合物，使嵌段共聚物的生产在商业上可行。例如，在一个或多个实施方案中，可使得一个或多个实施方案的嵌段共聚物的 D 嵌段或 d 嵌段（如，聚二烯嵌段）的聚合获得至少 18℃的峰值聚合温度、在其他实施方案中至少 20℃、在其他实施方案中至少 23℃、在其他实施方案中至少 25℃、在其他实施方案中至少 27℃和在其他实施方案中至少 30℃。在这些或其他实施方案中，特别在嵌段共聚物包括二烯嵌段 d（如在式 II 或 IV 中）的情况下，已出乎意料地发现，可通过保持比 D 嵌段聚合期间所保持的峰值聚合温度更低的峰值聚合温度来获得优势。例如，在一个或多个实施方案中，在 d 嵌段聚合期间所获得的峰值聚合温度至少为 5℃、在其他实施方案中至少 8℃、在其他实施方案中至少 10℃、在其他实施方案中至少 12℃、在其他实施方案中至少 15℃和在其他 实施方案中至少 18℃。在这些或其他实施方案中，d 嵌段聚合期间获得的峰值聚合温度小于 35℃、在其他实施方案中小于 30℃、在其他实施方案中小于 27℃、在其他实施方案中小于 25℃和在其他实施方案中小于 22℃。

[0054] 在一个或多个实施方案中，已出乎意料地发现，通过在由 D（上式中）定义的聚二烯嵌段形成期间将聚合介质的固体浓度保持在特定的浓度，在商业上可行的速率和体积下

生产的有利产品方面实现益处。例如，在一个或多个实施方案中，D 嵌段形成期间聚合介质的固含量保持在至少 6% 的水平、在其他实施方案中至少 7%、在其他实施方案中至少 8%、在其他实施方案中至少 9%、在其他实施方案中至少 10%、在其他实施方案中至少 11% 和在其他实施方案中至少 12%。在这些或其他实施方案中，D 嵌段形成期间聚合介质的固含量 (solids content) 保持在 22% 以下的水平、在其他实施方案中 20% 以下、在其他实施方案中 18% 以下、在其他实施方案中 15% 以下和在其他实施方案中 13% 以下。类似地，已出乎意料地发现，通过在由 d（上式中）定义的聚二烯嵌段形成期间将聚合介质的固体浓度保持在特定的浓度，在商业上可行的速率和体积下生产的有利产品方面实现益处。例如，在一个或多个实施方案中，在 d 嵌段形成期间聚合介质的固含量保持在至少 0.5% 的水平、在其他实施方案中至少 1%、在其他实施方案中至少 2%、在其他实施方案中至少 3%、在其他实施方案中至少 4%、在其他实施方案中至少 5% 和在其他实施方案中至少 6%。在这些或其他实施方案中，在 d 嵌段形成期间聚合介质的固含量保持在 8% 以下的水平、在其他实施方案中 7% 以下、在其他实施方案中 6% 以下、在其他实施方案中 5% 以下和在其他实施方案中 4% 以下。

[0055] 聚合可以以间歇法、连续法或半连续法进行。在一个或多 个实施方案中，可控制条件以在从约 0.1 大气压至约 50 大气压的压力下进行聚合，在其他实施方案中从约 0.5 大气压至约 20 大气压，在其他实施方案中从约 1 大气压至约 10 大气压。在这些或其他实施方案中，聚合混合物可以保持在厌氧条件下。

[0056] 如本领域熟练技术人员将理解的，可调节在乙烯基芳香族嵌段 V 形成期间所获得的聚合介质的固含量和峰值聚合温度以获得最大效率，而不影响聚二烯嵌段的乙烯基含量。

[0057] 在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物的生产在技术上有用的生产速率下发生。例如，在一个或多个实施方案中，当在此处所提供的固含量下对聚二烯嵌段进行操作时，在至少 8 小时内、在其他实施方案中至少 6 小时内、在其他实施方案中至少 5 小时内、在其他实施方案中至少 4 小时内和在其他实施方案中至少 3 小时内实现要聚合单体的至少 90% 的转化率。在一个或多个实施方案中，在技术上有用的水平下实现单体的总转化率 (overall conversion)；例如，当在此处所提供的条件下操作时，实现所投入单体的至少 90%、在其他实施方案中至少 92%、在其他实施方案中至少 95%、在其他实施方案中至少 97% 和在其他实施方案中至少 99% 的转化率。

[0058] 在一个或多个实施方案中，猝灭剂可添加到聚合混合物中，以便使剩余的活性聚合物链失活。可以与添加猝灭剂一起、之前或之后添加抗氧化剂。抗氧化剂的使用量可在聚合物产品的例如 0.2 重量 % 至 1 重量 % 的范围内。在一个或多个实施方案中，官能化剂或偶联剂可以代替猝灭剂或与猝灭剂一起使用。

[0059] 当聚合混合物已经猝灭时，聚合物产品可以通过使用本领域已知的任何脱溶剂 (desolventization) 和干燥的常规步骤而从聚合混合物中回收。例如，聚合物可通过使聚合物胶浆进行蒸汽脱溶剂、随后在热风隧道 (hot air tunnel) 中干燥所得聚合物碎 屑 (polymer crumb) 来回收。可选地，聚合物可通过直接干燥聚合物胶浆来回收。挥发物在干燥的聚合物中的含量可为聚合物的 1 重量 % 以下和在其他实施方案中 0.5 重量 % 以下。

[0060] 通过采用本领域公知的技术，所得（共）聚合物的特征可差别很大。存在于所得（共）聚合物中的至少一种共轭二烯单体和至少一种乙烯基芳香族单体的相对量可广泛变

化。在某些实施方案中，存在于（共）聚合物中的至少一种共轭二烯单体的量在 100 重量％至 1 重量％的范围内。在其他实施方案中，至少一种共轭二烯单体的量在 100 重量％至 10 重量％、100 重量％至 15 重量％、100 重量％至 20 重量％或 90 重量％至 60 重量％的范围内。

[0061] 由聚合工艺产生的聚二烯（共）聚合物可具有变化的乙烯基含量（1,2- 乙烯基含量），包括但不限于，通常在 10％至小于 100％的范围内。在某些实施方案中（例如相对高温的方法），所得聚二烯（共）聚合物的乙烯基含量为 10％至 65％、至少 45％、45％至 90％、至少 60％或 60％至 90％、或小于 100％。在其他实施方案中，所得聚二烯（共）聚合物的乙烯基含量可以为至少 50％、至少 55％、至少 70％、至少 75％、至少 80％、至少 85％、小于 95％、小于 90％、小于 85％或小于 80％。

[0062] 由此处所述的聚合工艺所获得的聚二烯（共）聚合物可以具有变化的 Mw（重均分子量）和 Mn（数均分子量）。（共）聚合物将具有如通过凝胶渗透色谱 (GPC) 所测量的数均分子量为 50 至 2,000kg/ 摩尔、优选 50 至 300kg/ 摩尔，所述凝胶渗透色谱用聚苯乙烯标准品校正并用所讨论的聚合物的 Mark-Houwink 常数调整。（共）聚合物的分子量分布 (Mw/Mn)（也称作多分散性）优选小于 2、更优选小于 1.5 和甚至更优选小于 1.3。

[0063] 在某些实施方案中，聚合工艺还包括至少一种有机金属阴离子引发剂的使用。如下所讨论的，可以在该方法中使用各种 有机金属阴离子引发剂。

[0064] 在某些实施方案中，以相对于有机金属阴离子引发剂的特定摩尔比来利用氧杂环戊基化合物的内消旋异构体。此比例包括，但不限于，0.01:10 至 0.05:5、0.1:1、0.1:0.7 和 1:1（或者不同地描述为 0.001:1 至 0.14:1，包括 0.001:1、0.01:1、0.1:1、0.14:1 和 1:1）。

[0065] 通常，在本领域普通技术人员公知的条件下并使用本领域普通技术人员公知的反应物来进行聚合工艺。以下提供此类条件和反应物的实例，并且应理解为仅作为示例而决不限定。

[0066] 聚合工艺中可利用的共轭二烯包括，但不限于，1,3- 丁二烯、异戊二烯、1,3- 戊二烯、1,3- 己二烯、2,3- 二甲基 -1,3- 丁二烯、2- 乙基 -1,3- 丁二烯、2- 甲基 -1,3- 戊二烯、3- 甲基 -1,3- 戊二烯、4- 甲基 -1,3- 戊二烯和 2,4- 己二烯。在共聚合中还可利用两种或多种共轭二烯的混合物。优选的共轭二烯为 1,3- 丁二烯、异戊二烯、1,3- 戊二烯和 1,3- 己二烯。

[0067] 可在聚合工艺中使用的芳香族乙烯基单体包括，但不限于，苯乙烯、α - 甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和乙烯基萘。

[0068] 用于聚合工艺的阴离子聚合引发剂包括，但不限于，有机钠、有机钾、有机镁、有机锡 - 锂和有机锂引发剂。作为此类引发剂的实例，可用于 1,3- 二烯单体聚合的有机锂化合物为具有式 RLi 的烃基锂化合物，其中 R 表示含有 1 至 20 个碳原子、适合地 2 至 8 个碳原子的烃基。尽管烃基优选脂族基，该烃基还可为脂环族或芳香族的。脂族基可为伯、仲或叔基，尽管伯基和仲基最适合。脂族烃基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、正己基、仲己基、正庚基、正辛基、正壬基、正十二烷基和十八烷基。脂族基可含有一些不饱和度，如烯丙基和 2- 丁烯基等。环烷基示例为环 己基、甲基环己基、乙基环己基、环庚基、环戊基甲基和甲基环戊基乙基。芳香族烃基的实例包括苯基、甲苯基、苯乙基、苄基、萘基和苯基环己基等。

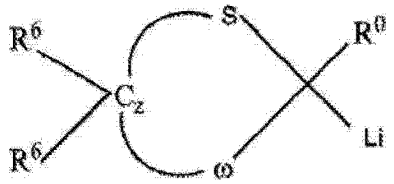
[0069] 可用作聚合中阴离子引发剂的有机锂化合物的具体实例包括，但不限于，正丁基

锂、正丙基锂、异丁基锂、叔丁基锂、三丁基锡锂（记载于共有的美国专利5,268,439中）、戊基锂和环已基锂等。用作阴离子引发剂的其他适合的有机锂化合物对于本领域熟练技术人员是公知的。还可使用不同锂引发剂化合物的混合物。典型的和适合的有机锂引发剂为正丁基锂、三丁基锡锂和“原位”生产的六亚甲基亚胺基锂引发剂（通过使六亚甲基亚胺与正丁基锂反应来制备）（记载于共有的美国专利5,496,940中）。

[0070] 在一个或多个实施方案中，官能化引发剂包括锂化硫缩醛如锂化二噻烷。锂化硫缩醛是已知的，并且包括美国专利7,153,919、7,319,123、7,462,677和7,612,144中记载的那些，在此将其引入以作参考。

[0071] 在一个或多个实施方案中，所采用的硫缩醛引发剂可由下式定义：

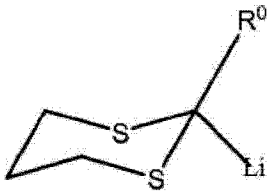
[0072]



[0073] 其中各R^6独立地包括氢或单价有机基团，R^0包括单价有机基团，z为1至约8的整数，ω包括硫、氧或叔胺基（NR，其中R为有机基团）。

[0074] 在一个或多个实施方案中，官能化引发剂可由下式定义：

[0075]



[0076] 其中R^0包括单价有机基团。

[0077] 官能化引发剂的具体实例包括2-锂代-2-苯基-1,3-二噻烷、2-锂代-2-(4-二甲氨基苯基)-1,3-二噻烷和2-锂代-2-(4-二丁氨基苯基)-1,3-二噻烷、2-锂代-[4-(4-甲基哌嗪基)]苯基-1,3-二噻烷、2-锂代-[2-(4-甲基哌嗪基)]苯基-1,3-二噻烷、2-锂代-[2-吗啉基]苯基-1,3-二噻烷、2-锂代-[4-吗啉-4-基]苯基-1,3-二噻烷、2-锂代-[2-吗啉-4-基-吡啶-3]-1,3-二噻烷、2-锂代-[6-吗啉-4-吡啶基-3]-1,3-二噻烷、2-锂代-[4-甲基-3,4-二氢-2H-1,4-苯并噁嗪-7]-1,3-二噻烷，及其混合物。

[0078] 实行期望的聚合所需引发剂的量可依赖于许多因素而在宽范围内变化，所述因素例如期望的聚合物分子量和生产的聚合物期望的物理性质。通常，引发剂的使用量依赖于期望的聚合物分子量，可从基于每100克单体为少至0.1毫摩（mM）锂，到基于每100克单体为至多100mM锂变化。

[0079] 聚合通常在常规的阴离子聚合用溶剂中进行，例如已烷、环已烷和苯等。可采用各种聚合技术，如间歇、半间歇和连续聚合。

[0080] 可通过将一种或多种单体与溶剂的共混物装入适合的反应容器中、随后添加包含至少一种氧杂环戊基化合物及前述引发剂的组合物来开始聚合。该过程在无水、厌氧的条件下进行。通常，在干燥、惰性气体气氛下进行。聚合可在任何适合的温度例如-78℃至150℃下进行。对于间歇聚合，适于将峰值温度保持在50℃至150℃，还适合80℃至130℃。

可使得聚合在搅拌下持续各种时间量例如0.15小时至24小时。聚合完成后，如下 所述，借助猝灭剂、封端剂(endcapping agent)和/或偶联剂来终止产物。将终止剂(terminating agent)添加到反应容器，搅动容器0.1小时至4.0小时。通常通过在20℃至120℃的温度下搅拌聚合物和猝灭剂0.01小时至1.0小时来进行猝灭，从而确保完成反应。

[0081] 为了终止聚合，进而控制聚合物分子量，可采用终止剂、偶联剂或交联剂(linking agent)，此处将所有这些试剂统称为“终止试剂(terminating reagent)”。有用的终止剂、偶联剂或交联剂包括活性氢化合物如水或醇。这些试剂中的某些可以提供所得聚合物以多官能度。即，(共)聚合物可拥有来自引发剂的官能首端基团(functional head group)，还可由于用于聚合物合成的终止试剂、偶联剂和交联剂而拥有第二官能团。有用的官能化剂包括本领域常用的那些官能化剂。

[0082] 有用的终止试剂的实例包括活性氢化合物如水或醇(例如，异丙醇和甲醇)；二苯甲酮类；苯甲醛类；咪唑烷酮类；吡咯烷酮类；碳二亚胺类；N-环酰胺类；脲类；N,N-二取代的环脲类；环酰胺类；环脲类；异氰酸酯类；希夫碱，包括美国专利3,109,871、3,135,716、5,332,810、5,109,907、5,210,145、5,227,431、5,329,005、5,935,893中公开的那些，在此将其引入以作参考；4,4’-双(二乙氨基)二苯甲酮；烷基硫代噻唑啉类；取代的醛亚胺类；取代的酮亚胺类；米蚩酮(Michler’s ketone)；1,3-二甲基-2-咪唑啉酮；1-烷基取代的吡咯烷酮类；1-芳基取代的吡咯烷酮类；N,N-二烷基氨基-苯甲醛(如二甲氨基苯甲醛等)；1,3-二烷基-2-咪唑啉酮(如1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等)；1-烷基取代的吡咯烷酮类；1-芳基取代的吡咯烷酮类；四氯化锡；三烷基锡卤化物如三丁基氯化锡，如美国专 利4,519,431、4,540,744、4,603,722、5,248,722、5,349,024、5,502,129和5,877,336中所公 开的，在此将其引入以作参考；环氨基化合物如六亚甲基亚胺烷基氯化物，如美国专利5,786,441、5,916,976和5,552,473中所公开的，在此将其引入以作参考；环状含硫或含氧氮杂环，例如美国公布2006/0074197A1、美国公布2006/0178467A1和美国专利6,596,798中公开的，在此将其引入以作参考；含硼终止剂(terminator)，例如美国专利7,598,322中公开的，在此将其引入以作参考。此外，其他实例包括α-卤代-ω-氨基烷烃，例如1-(3-溴丙基)-2,2,5,5-四甲基-1-氮杂-2,5-二硅杂环戊烷，包括待审的美国公布2007/0293620A1和2007/0293620A1中公开的那些，在此将其引入以作参考。其他实例包括N-取代的氨基酮类、N-取代的硫代氨基酮类、N-取代的氨基醛类和N-取代的氨基醛类，包括N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基咪唑啉酮(即，1,3-二甲基亚乙基脲)，如美国专利4,677,165、5,219,942、5,902,856、4,616,069、4,929,679、5,115,035和6,359,167中公开的，在此将其引入以作参考；二氧化碳；及其混合物。反应性化合物的进一步实例包括共有的美国专利5,521,309、5,502,131、5,496,940、5,066,729和4,616,069号中所述的终止剂，在此将其关于终止剂和终止反应的主题引入以作参考。其他有用的终止试剂可包括结构式$(R)_aZX_b$表示的那些，其中Z为锡或硅。Z最适合地为锡。R为具有1至20个碳原子的烷基；具有3至20个碳原子的环烷基；具有6至20个碳原子的芳基或具有7至20个碳原子的芳烷基。例如，R可包括甲基、乙基、正丁基、新戊基、苯基或环己基等。X为卤素如氯或溴，或者烷氧基(--OR)，“a”为0至3的整数，“b”为1至4的整数，其中a+b=4。此类终止剂的实例包括四氯化锡、三丁基氯化锡、丁基三氯化锡、丁基三氯化硅以及原硅酸四乙酯(TEO S)、$Si(OEt)_4$和甲基三苯氧基硅烷Me Si(OPh)$_3$。其他试剂包括烷氧基硅烷$Si(OR)_4$、$RSi(OR)_3$、

$R_2Si(OR)_2$、环硅氧烷（如六 甲基环三硅氧烷，包括待审的美国公布2007/0149744A1中公开的那些，在此将其引入以作参考），及其混合物。有机部分R选自由具有1至20个碳原子的烷基、具有3至20个碳原子的环烷基、具有6至20个碳原子的芳基和具有7至20个碳原子的芳烷基组成的组。典型的烷基包括正丁基、仲丁基、甲基、乙基和异丙基等。环烷基包括环己基和 薄荷基（menthyl）等。芳基和芳烷基包括苯基和苄基等。

[0083] 在某些实施方案中，可以用偶联剂和官能化剂二者处理活性聚合物，这二者用于使一些链偶联并使其他链官能化。偶联剂和官能化剂的组合可以以各种摩尔比使用。尽管术语偶联剂和官能化剂已用于本说明书，但本领域熟练技术人员理解某些化合物可具有两种功能。即，某些化合物既可偶联也可为聚合物链提供官能团。本领域熟练技术人员还理解偶联聚合物链的能力可依赖于与聚合物链反应的偶联剂的量。例如，在偶联剂以在引发剂上锂的当量与偶联剂上离去基团（如，卤原子）的当量之间为1:1的比例添加的情况下，可获得有利的偶联。

[0084] 示例性偶联剂包括金属卤化物、准金属卤化物、烷氧基硅烷和烷氧基锡烷。

[0085] 在一个或多个实施方案中，有用的金属卤化物或准金属卤化物可选自包括由式(1)$R^1_nM^1X_{(4-n)}$、式(2)M^1X_4和式(3)M^2X_3表示的化合物的组，其中R^1相同或不同，并表示具有1至约20个碳原子的单价有机基团，式(1)和式(2)中的M^1表示锡原子、硅原子或锗原子，M^2表示磷原子，X表示卤原子和n为0-3的整数。

[0086] 由式(1)表示的示例性化合物包括卤化有机金属化合物，由式(2)和(3)表示的化合物包括卤化金属化合物。

[0087] 在M^1表示锡原子的情况下，由式(1)表示的化合物可为例如，三苯基氯化锡、三丁基氯化锡、三异丙基氯化锡、三己基氯化锡、三辛基氯化锡、二苯基二氯化锡、二丁基二氯化锡、二己基二氯化锡、二辛基二氯化锡、苯基三氯化锡、丁基三氯化锡和辛基三氯化锡等。此外，四氯化锡和四溴化锡等可示例为由式(2)表示的化合物。

[0088] 在M^1表示硅原子的情况下，由式(1)表示的化合物可为例如，三苯基氯硅烷、三己基氯硅烷、三辛基氯硅烷、三丁基氯硅烷、三甲基氯硅烷、二苯基二氯硅烷、二己基二氯硅烷、二辛基二氯硅烷、二丁基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、己基三氯硅烷、辛基三氯硅烷、丁基三氯硅烷和甲基三氯硅烷等。此外，四氯化硅和四溴化硅等可示例为由式(2)表示的化合物。在M^1表示锗原子的情况下，由式(1)表示的化合物可为例如，三苯基氯化锗、二丁基二氯化锗、二苯基二氯化锗和丁基三氯化锗等。此外，四氯化锗和四溴化锗等可示例为由式(2)表示的化合物。三氯化磷和三溴化磷等可示例为由式(3)表示的化合物。在一个或多个实施方案中，可使用金属卤化物和/或准金属卤化物的混合物。

[0089] 在一个或多个实施方案中，有用的烷氧基硅烷或烷氧基锡烷可选自包括由式(4)$R^1_nM^1(OR)_{4-n}$表示的化合物的组，其中R^1相同或不同，并表示碳数为1至约20的单价有机基团，M^1表示锡原子、硅原子或锗原子，OR表示烷氧基，其中R表示单价有机基团和n为0-3的整数。

[0090] 由式(4)表示的示例性化合物包括原硅酸四乙酯、原硅酸四甲酯、原硅酸四丙酯、四乙氧基锡、四甲氧基锡和四丙氧基锡。

[0091] 实行期望的聚合终止所需的终止剂的量可依赖于许多因素而在宽范围内变化：例

如所期望的聚合物分子量和所期望的生产的聚合物的物理性质。通常，终止剂的使用量可以以摩尔比为 0.1:5 至 0.5:1.5 至 0.8:1.2（终止剂：锂）变化。

[0092] 此处所述聚合工艺的实施不仅限于此处所述的终止试剂，因为可选择与键合碳－锂部分的聚合物反应的其他化合物，从而提供所期望的官能团。换言之，前述所列终止试剂不应理解为限制而理解为是可行的。在可采用终止试剂的同时，本实施方案的实施不限于具体试剂或此类化合物。

[0093] 在期望终止以在聚合物的末端提供官能团的同时，进一步期望通过例如用四氯化锡或其他偶联剂如四氯化硅或酯进行偶联反应来终止。高水平的锡偶联是期望的，以便在随后的橡胶产品制造中保持良好的可加工性。优选根据本实施方案用于可硫化弹性体组合物的聚合物具有至少 25% 的锡偶联。即，通过例如凝胶渗透色谱所测量的，偶联后 25% 的聚合物胶料 (mass) 具有比偶联前的聚合物更高的分子量。合适地，在偶联前，可控制在宽范围内的聚合物的多分散性（重均分子量与数均分子量的比）优选小于 2，更优选小于 1.5，甚至更优选小于 1.3。

[0094] 如上所述，在不偏离本实施方案的范围的情况下，用于进行此处所述聚合工艺的本领域公知的各种技术可用于生产聚二烯（共）聚合物。

[0095] 在另外的实施方案中，聚合工艺包括在氧杂环戊基化合物 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷的存在下聚合 1,3- 丁二烯，其中氧杂环戊基化合物包括至少 52 重量 % 的内消旋异构体。此工艺生产乙烯基含量在 20 至 65% 之间的聚二烯聚合物，包括有机锂阴离子引发剂的使用，并在 85℃至 120℃之间的温度下进行。

[0096] 利用此处公开的组合物和工艺制备的（共）聚合物用于制备轮胎组件（如，胎面和胎侧）是特别有用的。此类轮胎组件可通过单独使用此（共）聚合物或与其他橡胶状聚合物或弹性体一起使用来制备。优选地，在胎面配方中采用（共）聚合物，这些胎面配方将包括 10 至 100 重量 % 的（共）聚合物，基于配方中的全部 橡胶（即，10 至 100 份（共）聚合物，基于每 100 份全部橡胶或 phr）。更优选地，胎面配方将包括 35 至 80 重量 %、更优选 50 至 80 重量 % 的（共）聚合物，基于配方中橡胶的总重量。

[0097] 在制备含有利用此处公开的组合物和方法制备的共（聚合物）以及任选的一种或多种其他橡胶聚合物的物质的可硫化组合物（或橡胶组合物）时，至少一种填料可以与包括此处公开的（共）聚合物以及其他任选的橡胶聚合物的橡胶组分组合、混合或者配混。可使用的其他橡胶状弹性体或聚合物包括天然和合成的弹性体。合成弹性体典型地源自共轭二烯单体的聚合。这些共轭二烯单体可与其他单体如乙烯基芳香族单体共聚合。其他橡胶状弹性体可源自乙烯与一种或多种 α－烯烃以及任选的一种或多种二烯单体的聚合。

[0098] 有用的橡胶状弹性体包括，但不限于，天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、聚（异丁烯 -co- 异戊二烯）、氯丁橡胶、聚（乙烯 -co- 丙烯）、聚（苯乙烯 -co- 丁二烯）、聚（苯乙烯 -co- 异戊二烯）和聚（苯乙烯 -co- 异戊二烯 -co- 丁二烯）、聚（异戊二烯 -co- 丁二烯）、聚（乙烯 -co- 丙烯 -co- 二烯）、聚硫橡胶、丙烯酸类橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶和表氯醇橡胶及其混合物。这些弹性体可具有大量包括线性、支化和星形的大分子结构。还可添加典型用于橡胶配混的其他成分。

[0099] 橡胶组合物可包括填料如无机和有机填料。通常所利用的有机填料包括炭黑和淀粉。通常所利用的无机填料包括二氧化硅、氢氧化铝、氢氧化镁、粘土（水合硅酸铝），及其

混合物。

[0100] 在一个或多个实施方案中，二氧化硅包括湿法水合二氧化硅，其通过在水中的化学反应生产，并沉淀为超细球形颗粒。在一个实施方案中，二氧化硅具有约 32 至约 400m^2/g 的表面积，在另一实施方案中约 100 至约 250m^2/g，在又一实施方案中约 150 至约 220m^2/g。在一个实施方案中，二氧化硅填料的 pH 为约 5.5 至约 7，在另一实施方案中约 5.5 至约 6.8。商购可得的二氧化硅包括 Hi-Sil™215、Hi-Sil™233、Hi-Sil™255LD 和 Hi-Sil™ 190(PPG Industries ;Pittsburgh,Pennsylvania)，Zeosil™ 1165MP 和 175GRPlus(Rhodia)，Vulkasil™(Bary AG)，Ultrasil™VN2、VN3(Degus sa) 以及 HuberSil™8745(Huber)。

[0101] 在一个或多个实施方案中，炭黑可包括任何通常可得、商业生产的炭黑。这些包括具有至少 20m^2/ 克和在其他实施方案中为至少 35m^2/ 克直至 200m^2/ 克或更高的表面积 (EMSA) 的那些炭黑。表面积值包括通过使用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 技术的 ASTM 试验 D-1765 所测定的那些。有用的炭黑为炉黑、槽黑和灯黑。更具体地，炭黑的实例包括超耐磨炉 (SAF) 黑、高耐磨炉 (HAF) 黑、快压出炉 (FEF) 黑、细炉 (FF) 黑、中等超耐磨炉 (ISAF) 黑、半补强炉 (SRF) 黑、可混槽黑、难混槽黑和导电槽黑。可利用的其他炭黑包括乙炔黑。可使用两种或多种上述炭黑的混合物。示例性炭黑包括带有 AS TM 编号 (D-1765-82a)N-110、N-220、N-339、N-330、N-351、N-550 和 N-660 的那些炭黑。在一个或多个实施方案中，炭黑可包括氧化炭黑。

[0102] 在一个实施方案中，二氧化硅可以以基于每百份橡胶 (phr) 为约 5 至约 100 重量份的量使用，在另一实施方案中为约 10 至约 90 重量份 phr、在又一实施方案中为约 15 至约 80 重量份 phr 和在再一实施方案中为约 25 至约 75 重量份 phr。

[0103] 如本领域熟练技术人员所公知的，可采用许多橡胶硫化剂。例如，可采用硫磺或过氧化物类硫化体系。另外，参见 Kirk-Othmer,ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY，第三版，Wiley Interscience,New York 1982，第 20 卷，第 365-468 页，特别是 VULCANIZATION AGENTS AND AUXILIARY MATERIALS，第 390-402 页，或 A.Y.Coran 的 Vulcanization，ENCYCLOPEDIA OF POLYMER S CIENCE ANDENGINEERING，第二版，John Wiley&Sons,Inc.,1989, 在此将其引入以作参考。硫化剂可单独或组合使用。在一个或多个实施方案中，可硫化组合物的制备以及轮胎的结构和硫化不受影响。

[0104] 可采用的其他成分对于本领域熟练技术人员也是公知的，包括促进剂、油、蜡、焦烧抑制剂、加工助剂、氧化锌、增粘性树脂、补强树脂、脂肪酸如硬脂酸、塑解剂，以及一种或多种另外的橡胶。油的实例包括石蜡油、芳香油、环烷油、除蓖麻油之外的植物油，和包括 MES、TDAE、SRAE、重环烷油和黑油 (black oil) 的低 PCA 油。

[0105] 在一个或多个实施方案中，可硫化橡胶组合物可通过形成包括橡胶组分和填料的初始母炼胶来制备（橡胶组分任选包括其他聚合物和橡胶状聚合物如官能化聚合物）。可将该初始母炼胶在约 25℃至约 125℃的起始温度、约 135℃至约 180℃的排胶温度下混合。为了防止过早硫化（也称为焦烧），该初始母炼胶可以不包括硫化剂。一旦加工初始母炼胶，硫化剂可在最后混合阶段在低温下引入并共混入初始母炼胶，这优选不引发硫化过程。任选地，可在母炼胶混合阶段和最后混合阶段之间采用另外的混合阶段，有时也称为再炼。在这些再炼期间，可添加包括聚合物和共聚物在内的各种成分。这里采用的橡胶配混技术和添加剂如在 Rubber Technology（第二版，1973) 中的 The Compounding and

Vulcanization of Rubber 中公开的是通常已知的。

[0106] 适用于二氧化硅填充的轮胎配方的混合条件和过程也是公知的，如美国专利 5,227,425、5,719,207 和 5,717,022，以及欧洲 专利 890,606 中所描述的，在此将其全部引入以作参考。在一个或多个实施方案中，在二氧化硅用作填料（单独或与其他填料组合）时，在混合期间可以将偶联剂和 / 或保护剂 (shielding agent) 添加至橡胶配方。有用的偶联剂和保护剂公开于美国专利 3,842,111、3,873,489、3,978,103、3,997,581、4,002,594、5,580,919、5,583,245、5,663,396、5,674,932、5,684,171、5,684,172、5,696,197、6,608,145、6,667,362、6,579,949、6,590,017、6,525,118、6,342,552 和 6,683,135 中，在此将其引入以作参考。在一个实施方案中，通过在基本上不存在偶联剂和保护剂下将橡胶状聚合物和 / 或共聚物以及二氧化硅包括在内来制备初始母炼胶。认为该过程使得官能化聚合物将在与偶联剂或保护剂竞争之前同二氧化硅反应或相互作用的机会增强，偶联剂或保护剂可在稍后的硫化再炼中添加。

[0107] 在可硫化橡胶组合物用于制造轮胎的情况下，这些组合物可以根据包括标准橡胶成型、模塑和硫化技术的普通轮胎制造技术加工成轮胎组件。可制造任何各种橡胶轮胎组件，包括但不限于，胎面、胎侧、带束层隔离胶 (belt skims) 和胎体。典型地，硫化是通过在模具中加热硫化组合物来实行的；例如，可加热到约 140℃至约 180℃。硫化或交联的橡胶组合物可称为硫化产品，其通常包含热固化的三维聚合物网络。可将其他成分如加工助剂和填料均匀地分散在整个硫化网络中。充气轮胎可以如美国专利 5,866,171、5,876,527、5,931,211 和 5,971,046 所讨论的那样制造，在此将其引入以作参考。

[0108] 本申请公开了多种数值范围限定，支持所公开的数值范围内的任何范围，即使未在说明书中逐一陈述精确的范围限定，这是因为实施方案可遍及所公开的数值范围来实施。对于此处大量地任何复数和 / 或单数术语的使用，本领域熟练技术人员可 以作为对于上下文和 / 或申请适当的，将复数解释为单数和 / 或将单数解释为复数。为了清晰的缘故，可将各种单数 / 复数的互换清楚地陈述于此。

[0109] 本领域技术人员将理解，总体上，在此处，特别是在所附权利要求中所使用的术语（如，所附权利要求的主体）通常意欲作为“开放式”术语（如，术语“包括 (including)”应理解为“包括但不限于”，术语“具有”应理解为“至少具有”，术语“包括 (includes)”应理解为“包括但不限于”等）。本领域技术人员将进一步理解，如果意欲将具体数量引入到权利要求描述 (recitation) 中，则该意图将明确地记载于权利要求中，在无此描述时便不存在该意图。例如，作为辅助理解，以下所附权利要求可包含引导性短语 (introductory phrase)“至少一种”和“一种或多种”的使用，从而引入到权利要求描述。然而，不应将此类短语的使用理解为暗示出，即使当相同的权利要求包括引导性短语“一种或多种”或者“至少一种”以及不定冠词例如“一种（“a”或“an”）”时，由不定冠词“一种（“a”或“an”）”引导的权利要求描述将包含此引导性权利要求描述的任何具体权利要求限定为仅包含一种该描述的发明（如，“一种（“a”和 / 或“an”）”应通常解释为意指“至少一种”或者“一种或多种”）；对用于引导权利要求描述的定冠词的使用也同样有效。另外，即使明确描述了引导性权利要求描述的具体数量，本领域熟练技术人员也将意识到此描述应典型地解释为意指至少为所描述的数量（如，在“两种描述”的无其他修饰语的空白描述，通常意指至少两种描述，或者两种或多种描述）。此外，在那些其中使用类似于“A、B 和 C 中的至少之一

等”的习语的实例中，通常在本领域熟练技术人员将理解该习语的意义上来说，意欲为此类解释（如，“具有 A、B 和 C 中的至少之一的体系”将包括但不限于，只具有 A、只具有 B、只具有 C、具有 A 和 B 一起、具有 A 和 C 一起、具有 B 和 C 一起和 / 或具有 A、B 和 C 一起的体系等）。在那些其中使用类似于“A、B 或 C 中的至少之一等”的习语的实例中，通常在本领域熟练技术人员将理解该习语的意义上来说，意欲为此类解释（如，“具有 A、B 或 C 中的至少之一的体系”将包括但不限于，只具有 A、只具有 B、只具有 C、具有 A 和 B 一起、具有 A 和 C 一起、具有 B 和 C 一起和 / 或具有 A、B 和 C 一起的体系等）。本领域技术人员将进一步理解，事实上，任何表示两种或多种可选术语的转折连接词和 / 或短语，无论在说明书、权利要求或附图中，都应理解为企图包括术语中之一、任一术语、或术语二者的可能性。例如，短语“A 或 B”将理解为包括“A”或“B”或者“A 和 B”的可能性。

[0110] 将所有文献，包括但不限于专利、专利申请和非专利文献的全部内容在此引入以作参考。

[0111] 在各方面和实施方案公开于此的同时，其他方面和实施方案对于本领域熟练技术人员将是显而易见的。在权利要求指出真实的范围和精神的情况下，公开于此的各方面和实施方案是出于说明目的，且不意欲限定。

[0112] 实施例

[0113] 2,2-二 (2-四氢呋喃基)丙烷的非对映异构体的分离

[0114] 使用柱色谱法纯化商购获得的大量 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷 (Penn Specialty Chemicals)，从而分离非对映异构体。用固定相和流动相制备柱，固定相为 230-400 目大小的硅胶（购自 Fisher Scientific)，流动相为 20% 二乙醚和 80% 正戊烷。利用重复的 25mL 等分流动相。将纯内消旋 -2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷分离作为第一馏分。内消旋异构体的收率约为 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷的原始量的 20%。将纯 D,L-2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷分离作为第二馏分，收率也约为 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷的原始量的 20%。初始 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷和两种非对映异构体的 GC-FID 分析确定前两种馏分的纯度。所包括的条件为 :使用 Supelco Equity 1 柱 (30m×0.32mm×5.0μm) ; GC- 进样口温度 :260℃;进样口分流比 (split ratio) :20:1 ;载气以 1.5mL/ 分钟的恒定流动模式流动 ;FID 温度 :280℃ ;进样量 :1μl。柱加热炉程序 :

[0115]

速率℃ /min	温度 /℃	时间 /min	总计 /min
初始	55	1.0	1.0
10	280	12.5	36.0

[0116] 还通过 ^{1}H-NMR 证实结构（如图 3 和 4 所示）。图 3 中，注意甲基的两个峰表示内消旋型。图 4 中，注意甲基的一个峰表示 D,L 型。

[0117] 1,3-丁二烯的聚合

[0118] 向 800mL 配置有卷曲密封盖 (crimp seal cap) 的氮气吹扫的瓶中加入 183.5g 21.8 重量 % 在已烷中的 1,3- 丁二烯、0.24mL1.65M 在已烷中的正丁基锂和不同量的（下表 1）内消旋、DL 或商购可得的 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷（含有 51 重量 % 内消旋异构体和约 49 重量 %D 和 L 异构体，以下表示为“混合的”）。然后将瓶置于 50℃浴中 4 小时。通过 GC 测量 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷（“DTHFP”）的浓度，通过 ^{1}H-NMR 测量乙烯基含量，并通过使用适合的 Mark Houwink 常数（聚苯乙烯标准品）的 GPC 测量分子量。

[0119] 所得聚合物的性质列于表 1，氧杂环戊基化合物的浓度相对所得聚丁二烯中 % 乙烯基含量的图示于图 1。氧杂环戊基化合物的内消旋型比混合物或 DL 型在产生乙烯基含量方面更有效。换言之，产生相同的乙烯基含量需要相对较少量的内消旋型。

[0120]

表 1

类型	浓度 (ppm)	所得聚合物的 %乙烯基	所得聚合物的 Mn(kg/mol)
混合的	26	30.2	93.0
混合的	66	47.1	88.5
混合的	73	46.4	106.0
混合的	81	50.7	94.4
混合的	134	60.1	94.2
混合的	147	58.2	100.6
混合的	350	71.4	96.3
内消旋	44	46.4	91.4
内消旋	66	54.1	90.0
内消旋	109	58.8	102.8
内消旋	224	67.1	105.6
D,L	42	29	89.8
D,L	44	31.6	107.3
D,L	83	42.1	94.4
D,L	89	44.6	94.4
D,L	108	50.5	93.4

[0121] 1,3-丁二烯和苯乙烯的聚合

[0122] 向 800mL 配置有卷曲密封盖的氮气吹扫的瓶中加入 23.5g34 重量 % 在已烷中的苯乙烯和 14.35g 22.3 重量 % 在已烷中的 1,3- 丁二烯、0.24mL 1.65M 在已烷中的正丁基锂和不同量的（下表 2）内消旋（100% 内消旋）、纯 DL(100%DL) 或商购可得的 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷（含有约 50 重量 % 内消旋异构体以及约 50 重量 %D 和 L 异构体，以下表示为“混合的”）。然后将瓶置于 50℃浴中 4 小时。通过 GC 测量 2,2- 二 (2- 四氢呋喃基）丙烷的浓度，通过 ^{1}H-NMR 测量乙烯基含量，并通过使用适合的 Mark Houwink 常数（聚苯乙烯标准品）的 GPC 测量分子量。

[0123] 所得聚合物的性质列于表 2，氧杂环戊基化合物的浓度相对所得聚（丁二烯 -co- 苯乙烯）中 % 乙烯基含量的图示于图 2。再一次，氧杂环戊基化合物的内消旋型比混合物或 DL 型在产生乙烯 基含量方面更有效。换言之，产生相同的乙烯基含量需要相对较少量的内消旋型。

[0124]

表 2

类型	浓度(ppm)	所得聚合物的%乙烯基	所得聚合物的Mn(kg/mol)
混合的	71	45.6	104.9
混合的	71	47.6	99.5
混合的	145	55.2	99.2
内消旋	107	57.1	97.5
D,L	42	30.9	100
D,L	79	42.0	104.4

[0125] 聚丁二烯聚合中内消旋 /D,L DTHFP对乙烯基含量的影响

[0126] 向 800mL 氮气吹扫的瓶中加入 214g 已烷和 186g 21.5 重量 % 在已烷中的丁二烯。然后加入 0.08mL、0.15mL、0.30mL、0.60mL 或 1.0mL 约 0.4M 的 2,2- 二四氢呋喃基丙烷，该 2,2- 二四氢呋喃基的内消旋浓度变化 (99.8%、88.1%、87.3%、75%、65.3%、54.9%、44.9% 和 5.8%)。然后，加入 0.24mL 1.65M 在已烷中的正丁基锂，并将瓶在 50℃下加热 4 小时。使用 ^{1}H-NMR 测定聚丁二烯样品中的乙烯基含量，使用 GC 测定 2,2- 二四氢呋喃基丙烷的浓度。

[0127] 所得聚合物的性质列于表 3，乙烯基含量作为在各种内消旋 DTHFP 浓度下的 ppm DTHFP 的函数的图示于图 5。

[0128]

表 3

%内消旋DTHFP	ppm DTHFP	%乙烯基
99.8	14.00	17.3
99.8	17.14	21.7
99.8	40.13	42.5
99.8	83.58	58.1
99.8	135.74	67.8
88.1	11.60	17.9
88.1	23.39	28.5
88.1	49.98	42.8
88.1	96.04	58.5
88.1	176.70	67.8
87.3	23.15	24
87.3	28.53	29.2
87.3	56.89	42.7
87.3	103.13	57.5
87.3	172.60	66.2
75	11.42	20.1
75	44.29	36.3
75	53.58	42.2
75	109.94	57.4
75	176.01	68
65.3	7.52	13.9
65.3	22.55	25.6
65.3	49.98	39.2
65.3	90.14	54.7
65.3	147.60	63.7
54.9	11.94	17
54.9	17.85	21.6
54.9	39.86	34.2
54.9	88.82	49.2
54.9	154.06	59.9
44.9	13.75	16.8
44.9	24.55	23.5
44.9	47.26	35.8
44.9	103.45	50.7
44.9	155.57	61.3
5.8	12.34	17.1
5.8	28.73	22.1
5.8	54.30	31.6
5.8	98.51	44.3
5.8	170.81	53.9

[0129] 聚丁二烯聚合的动力学

[0130] 接下来，对于在 99.8% 内消旋 2,2- 二四氢呋喃基丙烷和 49.7% 内消旋 2,2- 二四

氢呋喃基丙烷的存在下改性的聚合，检测阴离子丁二烯聚合的速率。

[0131] 利用 99.8%内消旋 -2,2-二四氢呋喃基丙烷的丁二烯聚合速率

[0132] 向 7.57L 氮气吹扫的不锈钢反应器添加 0.54kg 无水已烷和 1.63kg 20.9 重量％在已烷中的 1,3- 丁二烯。然后，在 11.7℃下加入 5.73mL 0.36M 在已烷中的 2,2- 二四氢呋喃基丙烷 (99.8％内消旋）和 1.37mL 1.65M 在已烷中的丁基锂。（使用上述柱色谱步骤分离 99.8％内消旋 2,2- 二四氢呋喃基丙烷。）将反应器夹套设为 71.1℃。在 5、10、15、20、25、30、45、60 和 90 分钟时采集样品并测量转化率和分子量。通过 ^{1}H NMR 测量 20、30 和 60 分钟时所采集的样品的乙烯基含量。使用 GC 测量反应中 1,3- 丁二烯和 2,2- 二四氢呋喃基丙烷 (124ppm) 的浓度。

[0133] 来自在所示出的反应时间所采集的样品的所得聚合物的性质列于表 4，显示反应混合物中丁二烯的重量％随时间的图和反应混合物的温度随时间的图示于图 6。图 6 的虚线绘出反应混合物中丁二烯的重量％随时间的图，图 6 的实线绘出反应混合物的温度随时间的图。

[0134]

表 4

反应时间(分钟)	丁二烯的重量%	分子量(kg/mol)	%乙烯基
5	10.51	8.2	
10	9.72	27.5	
15	5.85	56.9	
20	2.13	92	55.2
25	0.6	103.2	
30	0.21	106.9	52.1
45	0.12	111.4	
60	0.18	114.2	51.7
90	0.03	117.9	

[0135] 利用 49.7%内消旋 -2,2-二四氢呋喃基丙烷的丁二烯聚合速率

[0136] 向 7.57L 氮气吹扫的不锈钢反应器添加 0.54kg 无水已烷和 1.63kg 20.9 重量％在已烷中的 1,3- 丁二烯。然后，在 12.1℃下加入 0.82mL 1.6M 在已烷中的 2,2- 二四氢呋喃基丙烷 (49.7％内消旋）和 1.37mL 1.65M 在已烷中的丁基锂。（使用作为从供应商得到的 49.7％内消旋 2,2- 二四氢呋喃基丙烷。）将反应器夹套设为 71.1℃。在 5、10、15、20、25、30、45、60 和 90 分钟时采集样品并测量转化率和分子量。通过 ^{1}H-NMR 测量 20、30 和 60 分钟时所采集的样品的乙烯基含量。使用 GC 测量反应中 1,3- 丁二烯和 2,2- 二四氢呋喃基丙烷 (176ppm) 的浓度。

[0137] 所得聚合物的性质列于表 5，显示反应混合物中丁二烯的重量％随时间的图和反应混合物的温度随时间的图示于图 6。图 6 的虚线绘出反应混合物中丁二烯的重量％随时间的图，图 6 的实线绘出反应混合物的温度随时间的图。

[0138]

表 5

反应时间(分钟)	%丁二烯的重量	分子量(kg/mol)	%乙烯基
5	9.59		
10	9	31.9	
15	5.23	64.6	
20	1.5	95.8	52.6
25	0.4	106.9	
30	0.17	110	50
45	0.1	112.1	
60	0.06	114.6	49.8
90	0.03	118.6	

[0139] 实验例示出，随着在恒定 DTHFP 浓度下的内消旋含量的增加，所得聚合物的乙烯基含量增加。后两个实验例示出，在使用约 60% 的 99.8% 内消旋 DTHFP(124ppm) 运行反应器的情况下，给出与使用 100% 的 ~50% 内消旋 DTHFP(176ppm) 相类似的乙烯基含量。

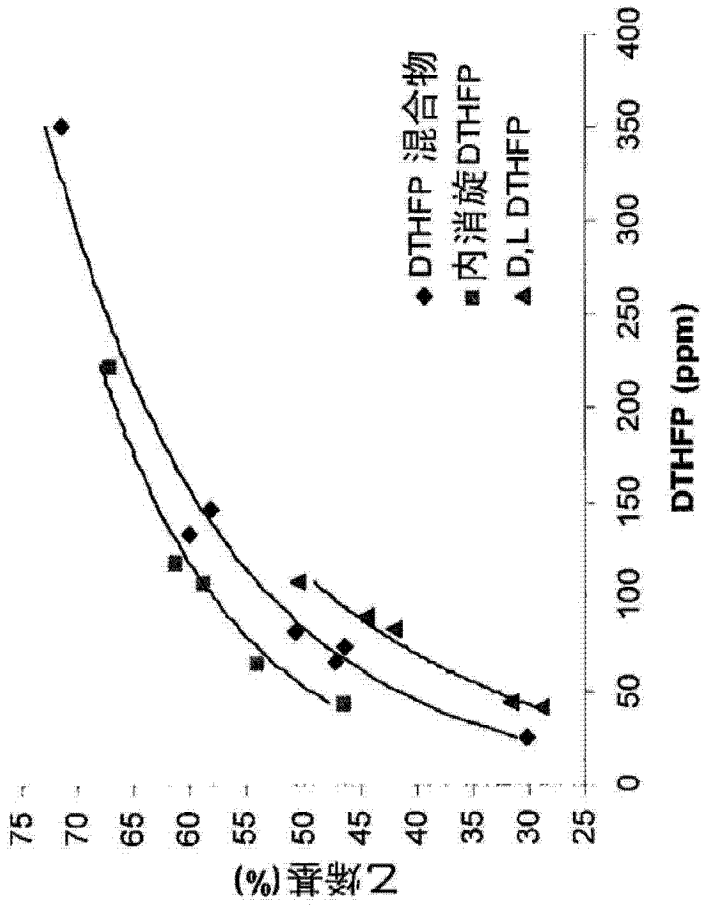


图 1DTHFP 的浓度（和内消旋含量）对聚丁二烯的 1,2- 乙烯基含量的影响

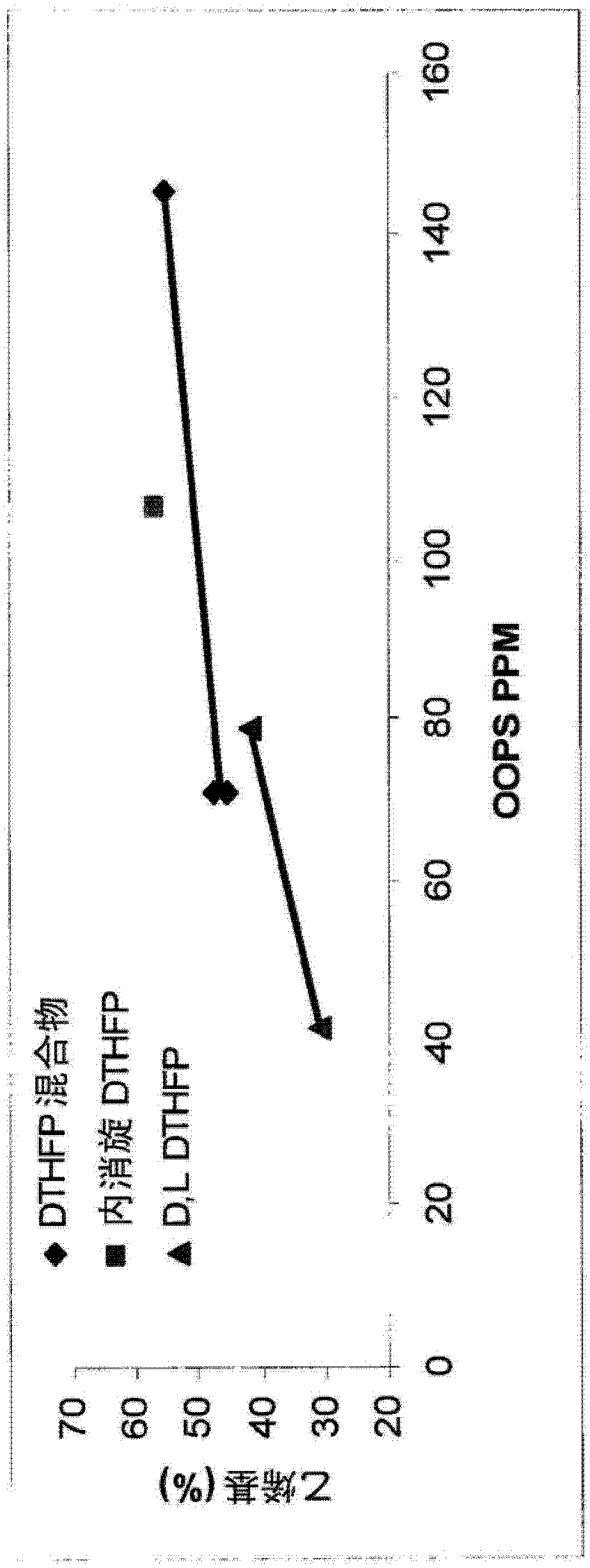


图 2DTHFP 的浓度（和内消旋含量）对苯乙烯 - 丁二烯共聚物的 1,2- 乙烯基含量的影响

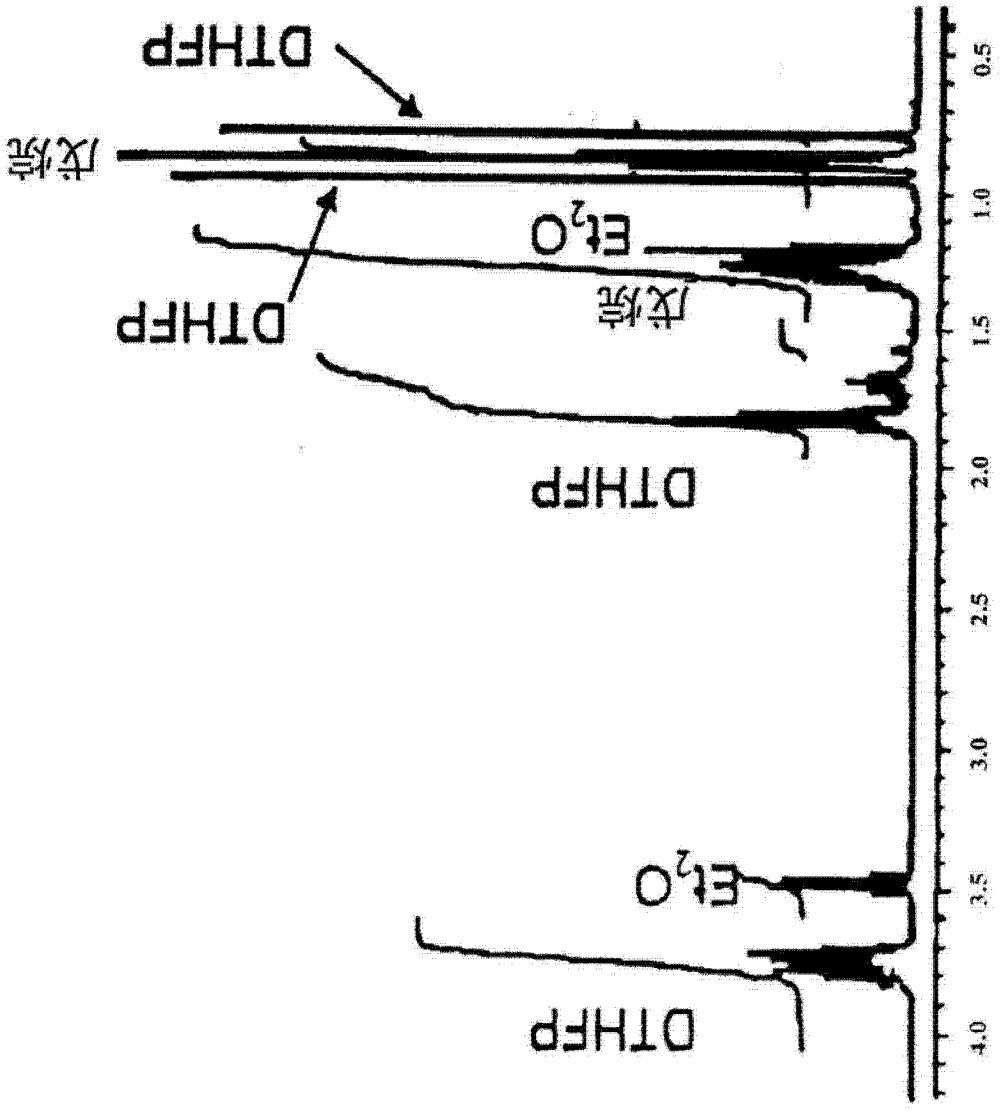


图 3 内消旋 -2,2- 二四氢呋喃基丙烷的 ^{1}H-NMR

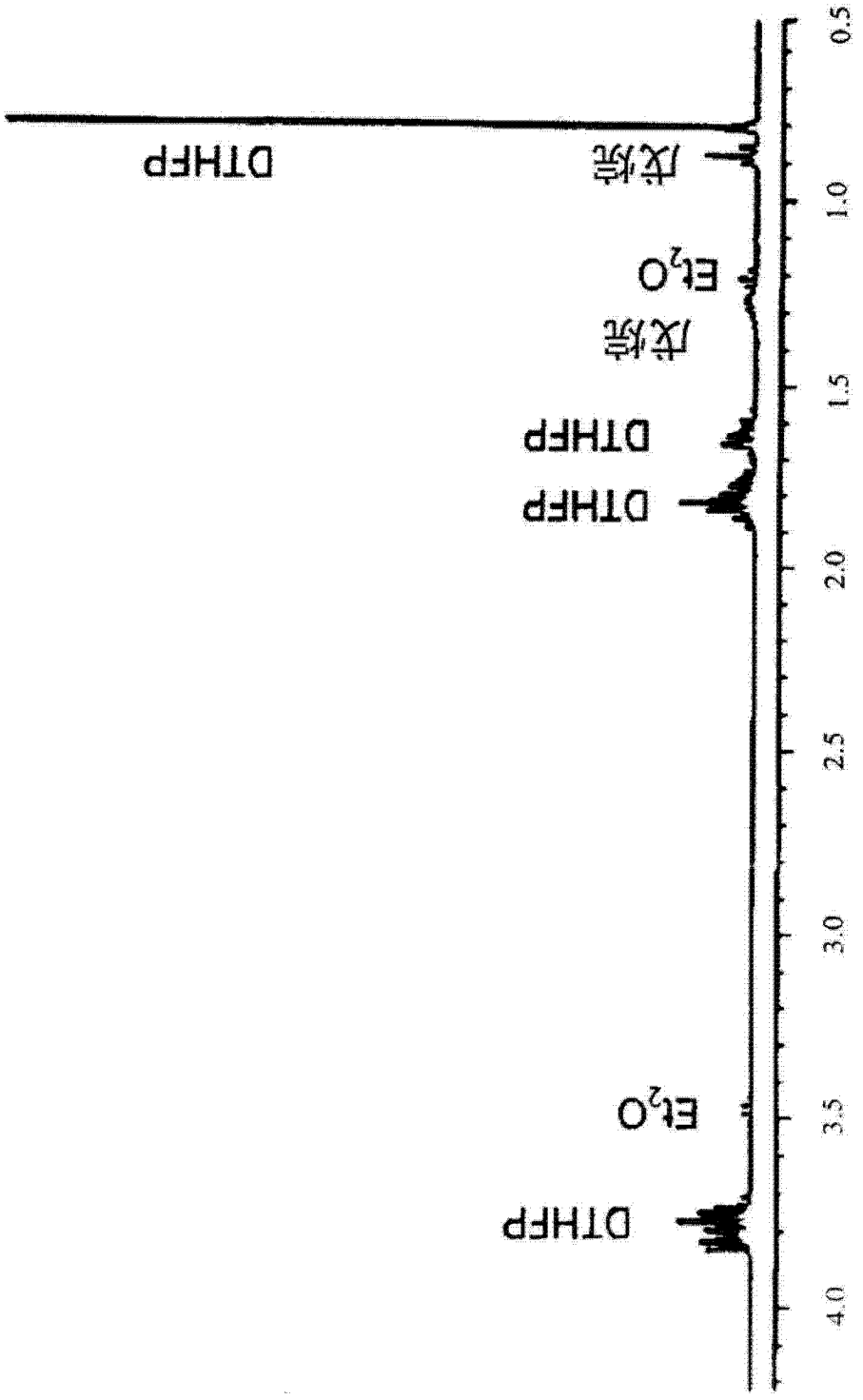


图 4D，L-2,2- 二四氢呋喃基丙烷的 ^{1}H-NMR

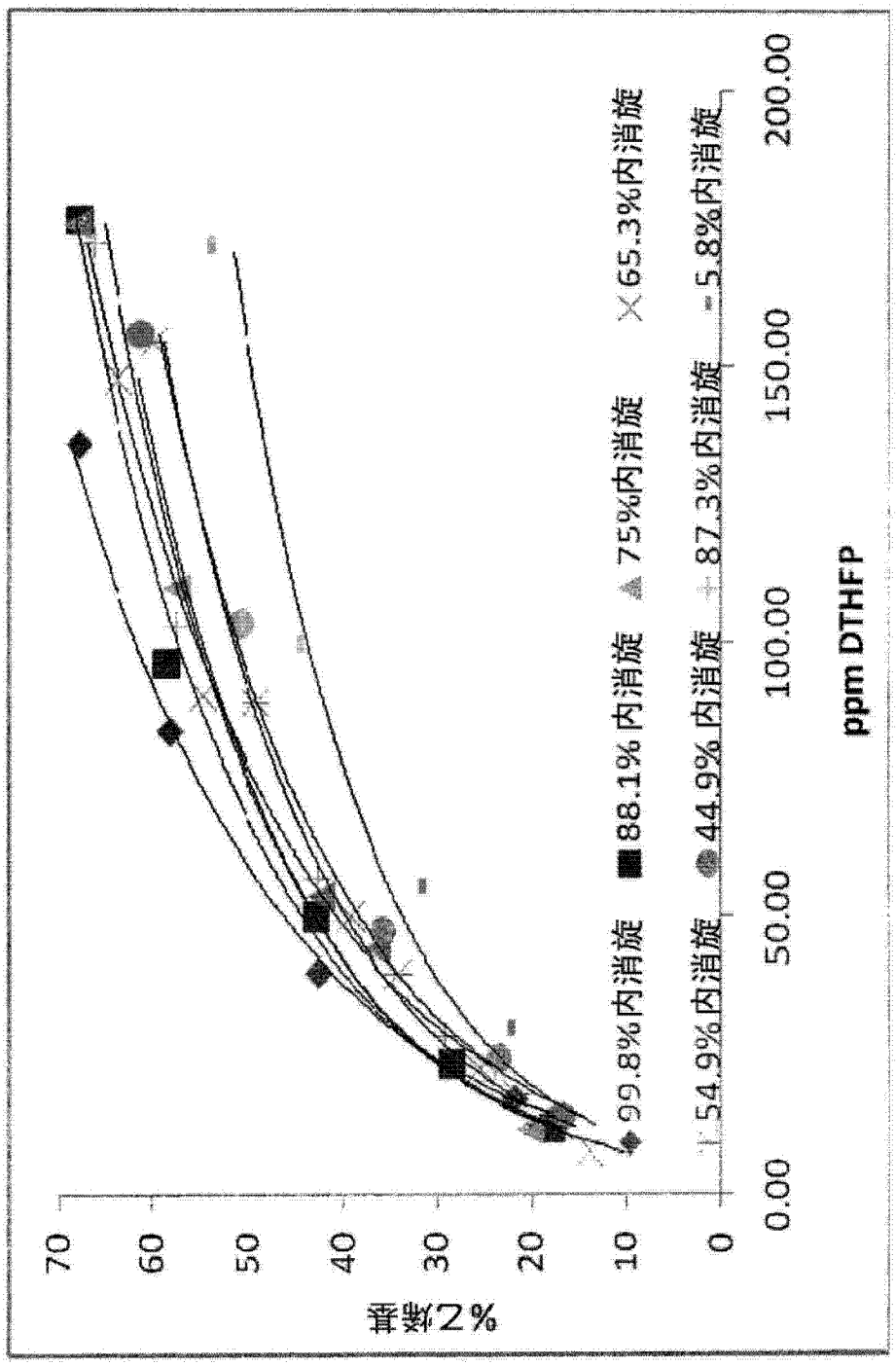


图 52,2- 二四氢呋喃基丙烷的内消旋含量（在恒定的 2,2- 二四氢呋喃丙烷浓度下）对聚丁二烯的 1,2- 乙烯基含量的影响

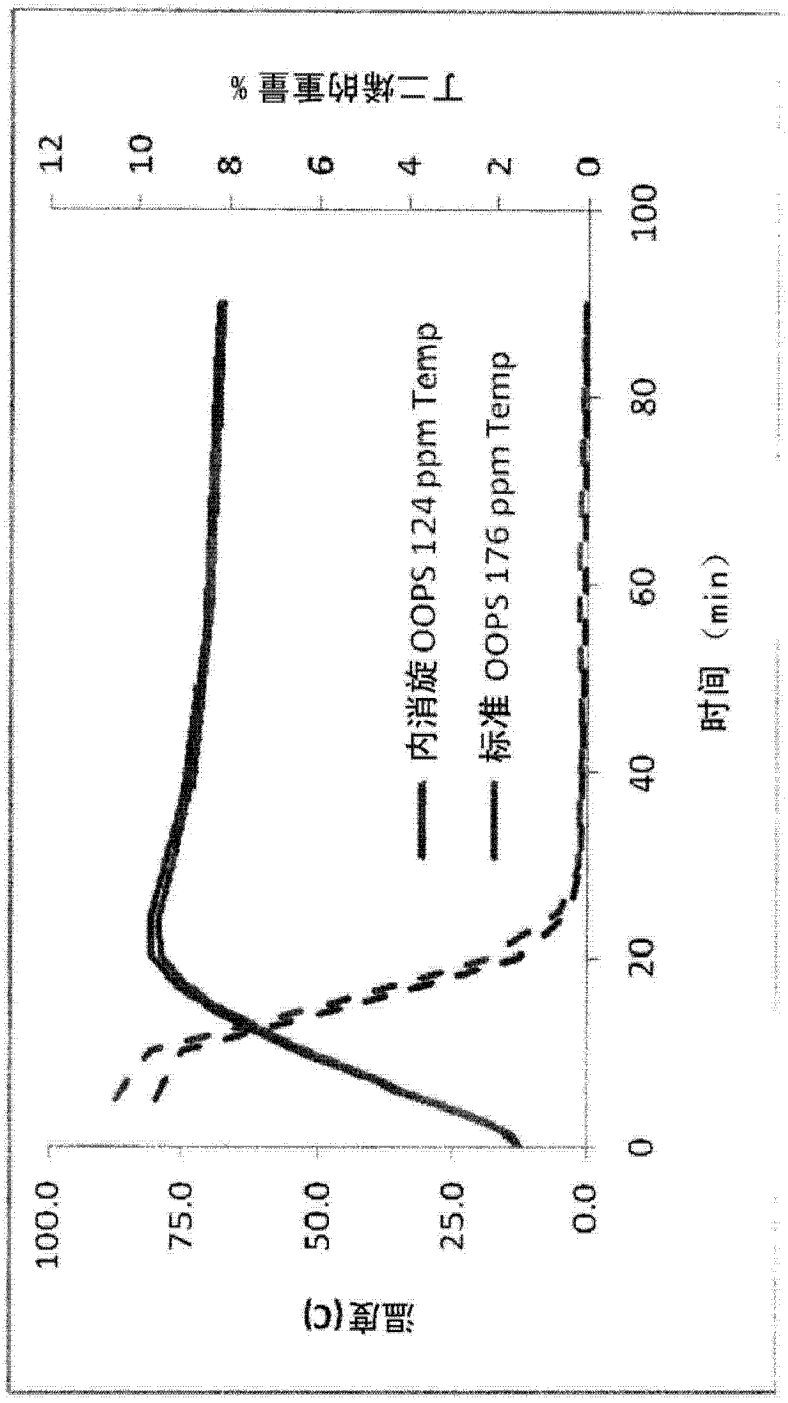


图 6 在 99.8％内消旋 2,2- 二四氢呋喃基丙烷和 49.7％内消旋 2,2- 二四氢呋喃基丙烷的存在下丁二烯的聚合速率