



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101472953 B

(45) 授权公告日 2013.07.31

(21) 申请号 200780022843. X

(22) 申请日 2007.05.17

(30) 优先权数据

60/801,032 2006.05.17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.12.19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/011831 2007.05.17

(87) PCT申请的公布数据

W02007/136700 EN 2007.11.29

(73) 专利权人 阿克伦大学

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 J·E·普斯卡斯

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限

公司 11245

代理人 赵蓉民 路小龙

(51) Int. Cl.

C08F 2/06 (2006.01)

权利要求书4页 说明书19页

(54) 发明名称

精制嵌段共聚物的方法

(57) 摘要

本发明涉及嵌段聚合物，例如，树枝状的共聚物化合物，并涉及制造和精制该化合物的方法。在一个实施方式中，本发明涉及树枝状的聚合物化合物，其包含一个或多个苯乙烯聚合嵌段与一个或多个异丁烯聚合嵌段结合。在另一个实施方式中，本发明涉及用于精制树枝状的聚合物化合物的方法，所述树枝状的聚合物化合物包含至少一个苯乙烯聚合嵌段与至少一个异丁烯聚合嵌段结合。

1. 用于精制嵌段聚合物的方法,包含步骤:

(i) 在第一溶剂系统中溶解所述嵌段聚合物以提供第一溶液,其中所述第一溶剂系统包含一种或多种溶剂,并且所述溶剂系统能溶解基于聚异丁烯的聚合物;

(ii) 合并所述第一溶液与第二溶剂系统,其中所述第二溶剂系统包含一种或多种溶剂,与该溶剂系统溶解所述嵌段聚合物的基于聚异丁烯的嵌段相比,该溶剂系统更大程度地溶解所述嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段,以在母液中提供沉淀的嵌段聚合物;

(iii) 从所述母液中分离所述沉淀的嵌段聚合物,以提供精制的嵌段聚合物;

(iv) 添加丙酮至所述精制的嵌段聚合物,以提供所述精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物;

(v) 添加第三溶剂系统至所述精制的嵌段聚合物和丙酮的所述混合物中,其中所述第三溶剂系统对于所述精制的嵌段聚合物的至少两种类型的嵌段是非溶剂,以提供所述精制的嵌段聚合物和溶剂混合物的混合物;

(vi) 从所述溶剂混合物中分离所述精制的嵌段聚合物,以提供进一步精制的嵌段聚合物。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述第三溶剂系统包含 2-丙醇。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述第二溶剂系统不溶解所述嵌段聚合物的基于聚异丁烯的嵌段,以使所述基于聚异丁烯的嵌段在 23℃下从所述母液中沉淀。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述方法进一步包括干燥从步骤 (iii) 获得的所述精制的嵌段聚合物,其中所述干燥包含使所述精制的聚合物经受减低的大气压、高于 25℃的温度或二者。

5. 根据权利要求 4 的方法,其中所述温度是 30℃至 60℃。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中所述嵌段聚合物是基于聚异丁烯的热塑性弹性体。

7. 根据权利要求 6 的方法,其中所述基于聚异丁烯的热塑性弹性体适合用于生物医学应用。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中所述嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段包含苯乙烯亚单元的苯环部分被分别任选取代的聚(苯乙烯)。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述苯乙烯亚单元的任选取代的苯环部分包含一个或多个聚苯乙烯嵌段、聚(4-甲基苯乙烯)嵌段、聚(4-甲氧基苯乙烯)嵌段、聚(4-叔丁基苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-羟基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(3-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-氯异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-乙酰基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-乙酰氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-氯苯乙烯)嵌段、聚(4-(环氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、或它们的组合。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中所述第一溶剂系统包含四氢呋喃、甲基环己烷、甲苯、苯或它们的组合。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中 15 至 25 体积的所述第一溶剂系统被用在步骤 (i) 中。

12. 根据权利要求 1 的方法,其中所述嵌段聚合物是这样的共聚物——其包含一个或多个衍生自任选取代的苯乙烯单体的嵌段和一个或多个衍生自异丁烯单体的嵌段。

13. 根据权利要求 1 的方法,其中所述第二溶剂系统包含 C<sub>3</sub> 至 C<sub>10</sub> 酮。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述第二溶剂系统包含丙酮、甲基·乙基酮、甲基·乙烯基酮、或它们的组合。
15. 根据权利要求 1 的方法, 其中通过滴加所述第一溶液至所述第二溶剂系统使所述第一溶液与所述第二溶剂系统合并。
16. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述第三溶剂系统包含醇, 且所述第三溶剂系统既不溶解所述嵌段聚合物的聚异丁烯中嵌段也不溶解端嵌段。
17. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述醇包含甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇或 C<sub>4</sub> 醇。
18. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述精制的聚合物包含少于 5 百万分率的任何残留单体。
19. 根据权利要求 18 的方法, 其中所述精制的聚合物包含少于 1 百万分率的任何残留单体。
20. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述精制的聚合物包含少于 5 百万分率的苯乙烯单体、对甲基苯乙烯单体、对甲氧基苯乙烯单体或它们的任意组合。
21. 根据权利要求 1 的方法, 其中在所述第一溶液中使用抗氧剂。
22. 根据权利要求 21 的方法, 其中所述抗氧剂是维生素。
23. 根据权利要求 22 的方法, 其中所述维生素是维生素 A、维生素 C 或维生素 E。
24. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 (iii) 的所述分离包含倾析、沥滗或过滤。
25. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述嵌段聚合物是树枝状的共聚物, 其包含一个或多个苯乙烯聚合嵌段与一个或多个异丁烯聚合嵌段结合。
26. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述嵌段聚合物是高度支化的嵌段共聚物, 其包含聚异烯烃嵌段和聚单亚乙烯基芳烃嵌段。
27. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述嵌段聚合物具有热塑性弹性性质。
28. 根据权利要求 1 的方法, 其进一步包含步骤 :
  - (vii) 应用所述精制的聚合物至医疗器械。
29. 用于精制嵌段聚合物的方法, 包含步骤 :
  - (A) 在 10-30 重量份的第一溶剂系统中溶解 1 重量份的所述嵌段聚合物, 以提供第一溶液, 其中所述第一溶剂系统包含一种或多种溶剂, 并且所述溶剂系统能溶解基于聚异丁烯的聚合物 ;
  - (B) 将所述第一溶液与相对于所述第一溶液体积 5 至 10 体积的第二溶剂系统合并, 其中所述第二溶剂系统包含一种或多种溶剂, 并且与该溶剂系统溶解所述嵌段聚合物的基于聚异丁烯的内部嵌段相比, 该溶剂系统更大程度地溶解所述嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段, 以在母液中提供沉淀的嵌段聚合物 ;
  - (C) 从所述母液中分离所述沉淀的嵌段聚合物, 以提供精制的嵌段聚合物 ;
  - (D) 添加相对于所述第一溶液的体积 5 至 10 体积的丙酮至所述精制的嵌段聚合物, 以提供所述精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物 ;
  - (E) 添加相对于所述第一溶液体积 1 至 5 体积的 2-丙醇至所述精制的嵌段聚合物和丙酮的所述混合物, 以提供所述精制的嵌段聚合物和溶剂混合物的混合物 ; 任选地接着添加另外的 1 至 15 体积的 2-丙醇 ; 和
  - (F) 从所述溶剂混合物中分离所述精制的嵌段聚合物, 以提供进一步精制的嵌段聚合物。

物。

30. 根据权利要求 29 的方法,其中所述第二溶剂系统不溶解所述嵌段聚合物的基于聚异丁烯的嵌段,以使所述基于聚异丁烯的嵌段在 23℃下从所述母液中沉淀。

31. 根据权利要求 29 的方法,其中所述方法进一步包括干燥从步骤 (C) 获得的所述精制的嵌段聚合物,其中所述干燥包括使所述精制的聚合物经受减低的大气压、高于 25℃的温度或二者。

32. 根据权利要求 31 的方法,其中所述温度是 30℃至 60℃。

33. 根据权利要求 29 的方法,其中所述嵌段聚合物是基于聚异丁烯的热塑性弹性体。

34. 根据权利要求 33 的方法,其中所述基于聚异丁烯的热塑性弹性体适合用于生物医学应用。

35. 根据权利要求 29 的方法,其中所述嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段包含苯乙烯亚单元的苯环部分被分别任选取代的聚(苯乙烯)。

36. 根据权利要求 35 的方法,其中所述苯乙烯亚单元的任选取代的苯环部分包含一个或多个聚苯乙烯嵌段、聚(4-甲基苯乙烯)嵌段、聚(4-甲氧基苯乙烯)嵌段、聚(4-叔丁基苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-羟基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(3-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-氯异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-乙酰基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-乙酰氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-氯苯乙烯)嵌段、聚(4-(环氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、或它们的组合。

37. 根据权利要求 29 的方法,其中所述第一溶剂系统包含四氢呋喃、甲基环己烷、甲苯、苯或它们的组合。

38. 根据权利要求 29 的方法,其中 15 至 25 体积的所述第一溶剂系统被用在步骤 (A) 中。

39. 根据权利要求 29 的方法,其中所述嵌段聚合物是这样的共聚物——其包含一个或多个衍生自任选取代的苯乙烯单体的嵌段和一个或多个衍生自异丁烯单体的嵌段。

40. 根据权利要求 29 的方法,其中所述第二溶剂系统包含 C<sub>3</sub> 至 C<sub>10</sub> 酮。

41. 根据权利要求 40 的方法,其中所述第二溶剂系统包含丙酮、甲基·乙基酮、甲基·乙烯基酮、或它们的组合。

42. 根据权利要求 29 的方法,其中通过滴加所述第一溶液至所述第二溶剂系统使所述第一溶液与所述第二溶剂系统合并。

43. 根据权利要求 29 的方法,其中所述精制的聚合物包含少于 5 百万比率的任何残留单体。

44. 根据权利要求 43 的方法,其中所述精制的聚合物包含少于 1 百万比率的任何残留单体。

45. 根据权利要求 29 的方法,其中所述精制的聚合物包含少于 5 百万比率的苯乙烯单体、对甲基苯乙烯单体、对甲氧基苯乙烯单体或它们的任意组合。

46. 根据权利要求 29 的方法,其中在所述第一溶液中使用抗氧剂。

47. 根据权利要求 46 的方法,其中所述抗氧剂是维生素。

48. 根据权利要求 47 的方法,其中所述维生素是维生素 A、维生素 C 或维生素 E。

49. 根据权利要求 29 的方法,其中步骤 (C) 的所述分离包含倾析、沥灌或过滤。

50. 根据权利要求 29 的方法, 其中所述嵌段聚合物是树枝状的共聚物, 其包含一个或多个苯乙烯聚合嵌段与一个或多个异丁烯聚合嵌段结合。
51. 根据权利要求 29 的方法, 其中所述嵌段聚合物是高度支化的嵌段共聚物, 其包含聚异烯烃嵌段和聚单亚乙烯基芳烃嵌段。
52. 根据权利要求 29 的方法, 其中所述嵌段聚合物具有热塑性弹性性质。
53. 根据权利要求 29 的方法, 其进一步包含步骤 :
  - (G) 应用所述精制的聚合物至医疗器械。

## 精制嵌段共聚物的方法

[0001] 相关申请的资料

[0002] 【001】本申请要求 2006 年 5 月 17 日申请的美国临时申请第 60/801032 号的优先权，其标题为“Arborescent Polyisobutylene-Polystyrene Copolymers, Method of Producing and Purifying Same( 树枝状的聚异丁烯 - 聚苯乙烯共聚物，其生产和精制方法 )”。上述的临时专利申请在此作为参考整体并入。

### 技术领域

[0003] 【002】本发明涉及嵌段聚合物，例如，树枝状的共聚物化合物，并涉及制造和精制此类化合物的方法。在一个实施方式中，本发明涉及树枝状的聚合物化合物，其包含一个或多个苯乙烯聚合嵌段与一个或多个异丁烯聚合嵌段结合。在另一个实施方式中，本发明涉及用于精制树枝状的聚合物化合物的方法，所述树枝状的聚合物化合物包含至少一个苯乙烯聚合嵌段与至少一个异丁烯聚合嵌段结合。

### 背景技术

[0004] 【003】表现出热塑性以及弹性特征的聚合物材料具有各种独特性质，使其成为有价值的商业品。这些热塑性的弹性体包括嵌段共聚物，该嵌段共聚物具有 ABA( 线性三嵌段 )、A(BA)<sub>n</sub>( 线性交替嵌段 ) 或 (AB)<sub>n</sub>-X( 星型嵌段 ) 的通式结构，其中 A 是具有高玻璃化转变温度的热塑性的玻璃态嵌段，B 是弹性嵌段，n 是正整数，X 是引发剂核或残留物。

[0005] 【004】热塑性弹性体在室温下可以表现为像硫化橡胶，而在较高温度下像热塑性聚合物。因此，该材料可以像塑料一样被熔化挤出，在冷却时保持它们的有利的橡胶状或弹性特征。此能力不仅是在聚合物加工中具有优势，并且事实上也允许再加工。而且，该产品不仅是根本上弹性的，它们还表现出类似于已用增强剂增强的弹性体的物理性能。也就是说，该产品的性能基本上与硫化橡胶相同，但不需要使它们经受硫化，由于被生产的产品的性质，硫化经常是不实际的，所述产品例如粘合剂、涂料、弹性线、生物植入物或医疗器械涂料。

[0006] 【005】具有该双重性质的聚合物已经被知道一段时间，但是它们在生物医学和药品领域的应用可能由于与精制用于生物医学和药品应用的此类聚合物相关的时间、难度和 / 或花费而受到阻碍。因此，本领域存在对改进的聚合物合成和 / 或精制方法的需要，因为它涉及热塑性弹性体。

### 发明内容

[0007] 【006】本发明涉及嵌段聚合物，例如，树枝状的共聚物化合物，并涉及制造和精制此类化合物的方法。在一个实施方式中，本发明涉及树枝状的聚合物化合物，其包含一个或多个苯乙烯聚合嵌段与一个或多个异丁烯聚合嵌段结合。在另一个实施方式中，本发明涉及用于精制树枝状的聚合物化合物的方法，所述树枝状的聚合物化合物包含至少一个苯乙烯聚合嵌段与至少一个异丁烯聚合嵌段结合。

[0008] 【007】在一个实施方式中,本发明涉及用于精制嵌段聚合物的方法,其包含步骤:(a)溶解嵌段化合物在第一溶剂系统中,以提供第一溶液,其中第一溶剂系统包含一种或多种溶剂,并且该溶剂系统能溶解基于聚异丁烯的嵌段聚合物;(b)合并第一溶液与第二溶剂系统,其中该第二溶剂系统包含一种或多种溶剂,与该溶剂系统溶解嵌段聚合物的基于聚异丁烯的嵌段相比,该溶剂系统更大程度地溶解嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段,以在母液中提供沉淀的嵌段聚合物;和(c)从母液中分离沉淀的嵌段聚合物以提供精制的嵌段聚合物。

[0009] 【008】在一个实施方式中,上述方法进一步包含如下步骤:(d)添加丙酮至精制的嵌段聚合物以提供精制的嵌段聚合物与丙酮的混合物;(e)添加第三溶剂系统至精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物中,其中第三溶剂系统对于至少两种类型的精制嵌段聚合物的嵌段是非溶剂,以提供精制的嵌段聚合物和溶剂混合物的混合物;和(f)从溶剂的混合物中分离精制的嵌段聚合物以提供进一步精制的嵌段聚合物。

[0010] 【009】在另一个实施方式中,本发明涉及精制嵌段聚合物的方法,其包含以下步骤:(i)在第一溶剂系统中溶解嵌段聚合物以提供第一溶液,其中第一溶剂系统包含一种或多种溶剂,并且该溶剂系统能溶解基于聚异丁烯的聚合物;(ii)合并第一溶液与第二溶剂系统,其中第二溶剂系统包含一种或多种溶剂,与该溶剂系统溶解嵌段聚合物的基于聚异丁烯的嵌段相比,该溶剂系统更大程度地溶解嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段,以在母液中提供沉淀的嵌段聚合物;(iii)从母液中分离沉淀的嵌段聚合物,以提供精制的嵌段聚合物;(iv)添加丙酮至精制的嵌段聚合物以提供精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物;(v)添加第三溶剂系统至精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物中,其中第三溶剂系统对于至少两种类型的精制嵌段聚合物的嵌段是非溶剂,以提供精制嵌段聚合物和溶剂混合物的混合物;和(vi)从溶剂的混合物中分离精制的嵌段聚合物,以提供进一步精制的嵌段聚合物。

[0011] 【010】在又一个实施方式中,本发明涉及用于精制嵌段聚合物的方法,该方法包含以下步骤:(A)在约10-30重量份的第一溶剂系统中溶解约1重量份的嵌段聚合物,以提供第一溶液,其中第一溶剂系统包含一种或多种溶剂,并且该溶剂系统能溶解基于聚异丁烯的聚合物;(B)将第一溶液与相对于第一溶液体积约5至约10体积的第二溶剂系统合并,其中第二溶剂系统包含一种或多种溶剂,与该溶剂系统溶解嵌段聚合物的基于聚异丁烯的内部嵌段相比,该溶剂系统更大程度地溶解嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段,以在母液中提供沉淀的嵌段聚合物;(C)从母液中分离沉淀的嵌段聚合物,以提供精制的嵌段聚合物;(D)添加相对于第一溶液体积约5至约10体积的丙酮至精制的嵌段聚合物,以提供精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物;(E)添加相对于第一溶液体积约1至约5体积的2-丙醇至精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物,以提供精制的嵌段聚合物和溶剂混合物的混合物;任选地接着添加另外的1至约15体积的2-丙醇;和(F)从溶剂的混合物中分离精制的嵌段聚合物,以提供进一步精制的嵌段聚合物。

## 具体实施方式

[0012] 【011】本发明涉及嵌段聚合物,例如,树枝状的共聚物化合物,以及制备和精制这些化合物的方法。在一个实施方式中,本发明涉及树枝状的聚合物化合物,其包含一种或多

种苯乙烯聚合嵌段与一种或多种异丁烯聚合嵌段结合。在另一个实施方式中，本发明涉及用于精制树枝状的聚合物化合物的方法，该树枝状的聚合物化合物包含至少一种苯乙烯聚合嵌段与至少一种异丁烯聚合嵌段结合。

[0013] 【012】在一个实施方式中，本发明涉及用于精制嵌段聚合物的方法，包含：(a) 将嵌段聚合物溶解在第一溶剂系统中得到第一溶液，其中第一溶剂系统包含一种或多种溶剂，且该溶剂系统能溶解基于聚异丁烯的嵌段聚合物；(b) 将第一溶液与第二溶剂系统合并，其中第二溶剂系统包含一种或多种溶剂，且该溶剂系统溶解嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段的程度大于其溶解嵌段聚合物的基于聚异丁烯的嵌段的程度，以在母液中得到沉淀的嵌段聚合物；和 (c) 从母液中分离沉淀的嵌段聚合物，得到精制的嵌段聚合物。

[0014] 【013】在一个实施方式中，本发明涉及嵌段聚合物（例如，树枝状的共聚物化合物），且涉及制造和精制这些化合物的方法。在此描述的倒相精制方法可以用于精制广泛类型的嵌段聚合物，如基于聚异丁烯的热塑性弹性体。在一个实例中，可以使用在此描述的倒相精制方法精制的聚合物的各种例子包括，但不限于，这样的嵌段聚合物和热塑性弹性体——其公开在美国专利 4,946,899、5,395,855、5,428,111、5,458,796、5,630,844、5,721,331、6,741,331、6,102,939、6,156,859、6,197,240、6,747,098 和 RE34,640 中，它们的公开内容在此以其全部并入。在另一个实例中，可以使用本发明的方法精制的聚合物的其它例子包括，但不限于，这样的聚合物和/或弹性体化合物——其公开在国际专利申请公开 WO 02/32982 中，其公开内容在此以其全部并入。在又一个实例中，本发明用于从在上述专利中公开的那些聚合物精制聚合物，其中这样的聚合物对于生物医学应用是适合的。

[0015] 【014】在另一个实施方式中，聚合物根据详细描述在 2006 年 9 月 1 日提交的美国临时专利申请 60/841,757 中的那些，其标题为“Arborescent Polymers and Process for Making Same（树枝状聚合物及其制造方法）”。上述临时专利申请在此以引用方式将其全部并入。

[0016] 【015】基于上述美国临时专利申请，可以通过本发明精制的另外的聚合物进一步包括这样的树枝状聚合物——其由至少一个引发剂型单体 (inimer) 和至少一个异烯烃形成、已经用具有低玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的聚合物或共聚物进行末端官能化。在一个实施方式中，用于通过本发明精制的聚合物也可以包括这样的树枝状聚合物——其从至少一个引发剂型单体和至少一个异烯烃形成、已经用少于约 5 重量百分比的衍生自具有高玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的聚合物或共聚物的端嵌段进行末端官能化。在又一个实施方式中，用于通过本发明进行精制的聚合物也可以包括这样的树枝状聚合物——其从至少一个引发剂型单体和至少一个异烯烃形成、已经被末端官能化，其中该聚合物具有饱和核心和一个或多个不饱和末端官能化部分。

[0017] 【016】在又一个实施方式中，用于通过本发明进行精制的聚合物也可以包括这样的树枝状聚合物——其从至少一个引发剂型单体和至少一个异烯烃形成、其已经用约 0.5 至约 50 重量百分比的衍生自具有低  $T_g$  的聚合物或共聚物的端嵌段进行末端官能化。在另一个实例中，根据此实施方式的聚合物具有从约 1 至约 40 重量百分比的端嵌段，或约 2 至约 30 重量百分比的端嵌段，或约 3 至约 20 重量百分比的端嵌段，或甚至从约 1 至约 25 重量百分比的端嵌段。在此处以及在说明书和权利要求书中的其它地方，各个范围界限可以组合。

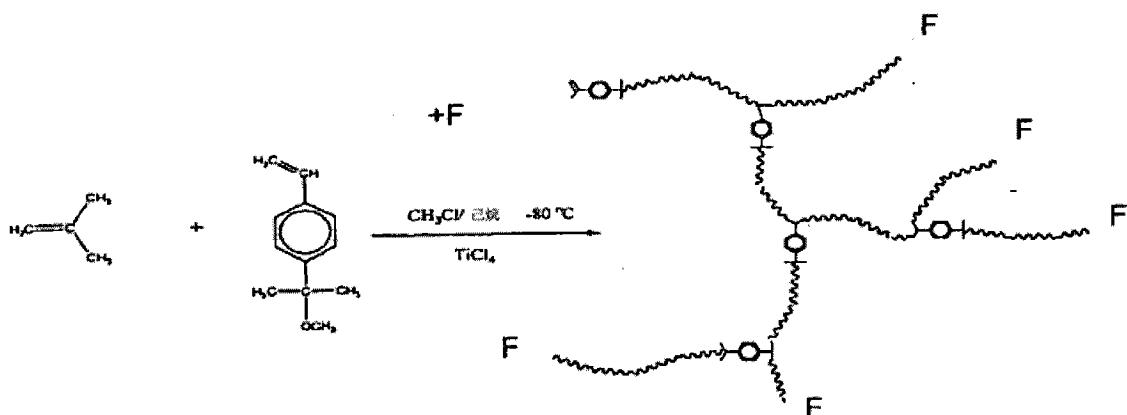
[0018] 【017】在又一个实施方式中,用于通过本发明进行精制的聚合物也可以包括这样的树枝状聚合物——其从至少一个引发剂型单体和至少一个异烯烃形成、其已经用约 0.5 至约 5 重量百分比的衍生自具有高玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的聚合物或共聚物的端嵌段进行末端官能化。在另一个实例中,根据此实施方式的聚合物具有从约 1 至约 4 重量百分比的端嵌段,或甚至从约 1.5 至约 3.5 重量百分比的端嵌段。在另一个实例中,根据此实施方式的聚合物用苯乙烯或具有高玻璃化转变温度的苯乙烯衍生物进行末端官能化。

[0019] 【018】关于这些聚合物,具有低玻璃化转变温度的聚合物或共聚物被限定为玻璃化转变温度低于约 40℃,或低于约 35℃,或低于约 30℃,或甚至低于约 25℃的聚合物或共聚物。应该注意,前述范围旨在包含其玻璃化转变温度落在前述阈值之一以下的任何聚合物和 / 或共聚物。

[0020] 【019】相反地,具有高玻璃化转变温度的聚合物或共聚物被限定为这样的聚合物或共聚物,其玻璃化转变温度高于约 40℃,或高于约 45℃,或高于约 50℃,或甚至高于约 100℃。应该注意,前述范围旨在包含其玻璃化转变温度落在前述极限之一以上的任何聚合物和 / 或共聚物。

[0021] 【020】在另一个实施方式中,用于通过本发明进行精制的聚合物也可以包括这样的树枝状聚合物——其从至少一个引发剂型单体和至少一个异烯烃形成、其已经用包含异戊二烯或任何其它阳离子聚合单体的低  $T_g$  均聚物或共聚物进行末端官能化。在又一个实施方式中,用于通过本发明进行精制的聚合物也可以包括这样的树枝状聚合物——其已经被末端官能化并且进一步包括至少一种填料 (filler),其中该聚合物已经从至少一个引发剂型单体和至少一个异烯烃形成。用于生产根据此实施方式的聚合物的一个示例性反应图式在下面显示,其中每一个 F 代表一个或多个根据本发明的官能化端嵌段,其优先与一个或多个填料颗粒相互作用。

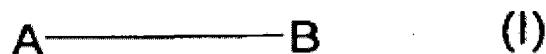
[0022]



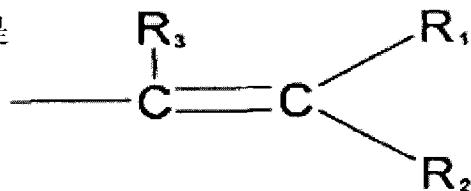
[0023] 【021】在又一个实施方式中,用于通过本发明进行精制的聚合物也可以包括这样的树枝状聚合物——其从至少一个引发剂型单体和至少一个异烯烃形成、其已经用约 0.5 至约 5 重量百分比的衍生自二烯或二烯衍生物的端嵌段或聚二烯和聚二烯衍生物的嵌段进行末端官能化。

[0024] 【022】在美国临时专利申请 60/841,757 的聚合物中,该聚合物可以从至少一个引发剂型单体和至少一个异烯烃形成。在一个实施方式中,至少一个异烯烃用如上所述的聚合物或共聚物进行末端官能化。

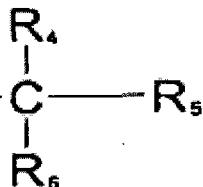
[0025] 【023】以下式(I)具体描述适合的引发剂型单体化合物的性质,根据在美国临时专利申请 60/841,757 中包含的公开内容,该化合物可以被用于与至少一个异烯烃连接,以形成聚合物。式(I)中 A 代表引发剂型单体化合物的可聚合部分,同时 B 代表引发剂型单体化合物的引发剂部分。



[0026] 其中 A 是



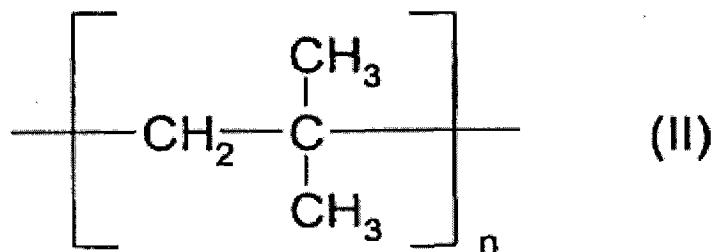
[0027] 其中 B 是



[0028] 在一个实施方式中,式(I)中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 各自独立地选自氢、直连或支链的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基、或 C<sub>5</sub> 至 C<sub>8</sub> 芳基。在另一个实施方式中, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 都是氢。在另一个实施方式中,R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 各自独立地选自氢、羟基、溴、氯、氟、碘、酯 (-O-C(=O)-R<sub>7</sub>)、过氧化物 (-OOR<sub>7</sub>) 和 -O-R<sub>7</sub> (例如,-OCH<sub>3</sub> 或 -OCH<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>)。关于 R<sub>7</sub>, R<sub>7</sub> 是未取代的直连或支链的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基、未取代的直连或支链的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基、取代的直连或支链的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基、取代的直连或支链的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基、具有 2 至约 20 个碳原子的芳基、具有从 9 至约 15 个碳原子的芳基、具有从 2 至约 20 个碳原子的取代芳基、具有从 9 至 15 个碳原子的取代芳基。在一个实施方式中——其中 R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 中的一个是氯或氟, R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 中的其余两个独立地选自未取代的直连或支链 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基、未取代的直连或支链的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基、取代的直连或支链的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基、取代的直连或支链的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基。在又一个实施方式中, R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 中的任意两个可以一起形成环氧化物。

[0029] 【024】在一个实施方式中,引发剂型单体化合物(I)的 A 和 B 部分通过苯环彼此结合。在一个实例中,引发剂型单体化合物(I)的 A 部分位于苯环的 1 位,同时 B 部分位于苯环的 3 或 4 位。在另一个实施方式中,引发剂型单体化合物(I)的 A 和 B 部分通过在以下式(II)中表示的键结彼此结合:

[0030]



[0031] 其中, n 是整数,范围从 1 至约 12、或从 1 至约 6、或甚至从 1 至约 3。在另一个实施方式中, n 等于 1 或 2。

[0032] 【025】在另一个实施方式中,对于异丁烯聚合,B可以是叔醚、叔氯(tertiary chloride)、叔甲氧基或叔酯。在一个实例中,非常高分子量的树枝状PIBs可以用引发剂型单体如4-(2-羟基-异丙基)苯乙烯和4-(2-甲氧基-异丙基)苯乙烯、使用本发明的方法合成。

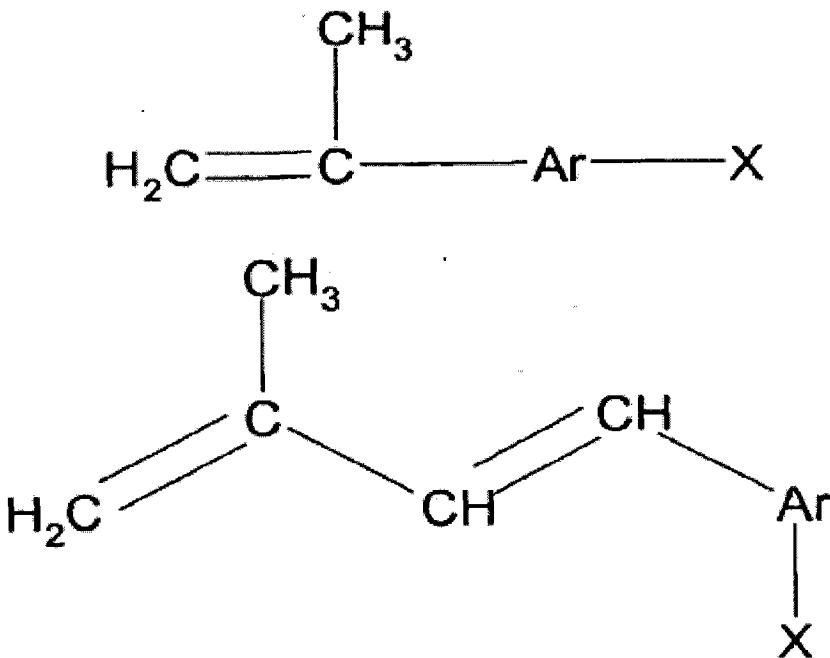
[0033] 【026】根据美国临时专利申请第60/841,757号用于与至少一个异烯烃连接以生成聚合物的示例性引发剂型单体包括,但不限于,4-(2-羟基异丙基)苯乙烯、4-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯、4-(1-甲氧基异丙基)苯乙烯、4-(2-氯异丙基)苯乙烯、4-(2-乙酰氧基异丙基)苯乙烯、2,3,5,6-四甲基-4-(2-羟基异丙基)苯乙烯、3-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯、4-(环氧异丙基)苯乙烯、4,4,6-三甲基-6-羟基-1-庚烯、4,4,6-三甲基-6-氯-1-庚烯、4,4,6-三甲基-6,7-环氧-1-庚烯、4,4,6,6,8-五甲基-8-羟基-1-壬烯、4,4,6,6,8-五甲基-8-氯-1-壬烯、4,4,6,6,8-五甲基-8,9-环氧-1-壬烯、3,3,5-三甲基-5-羟基-1-己烯、3,3,5-三甲基-5-氯-1-己烯、3,3,5-三甲基-5,6-环氧-1-己烯、3,3,5,5,7-五甲基-7,8-环氧-1-辛烯。在一个实施方式中,本发明的引发剂型单体选自4-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯或4-(环氧异丙基)苯乙烯。

[0034] 【027】在又一个实施方式中,用于根据美国临时专利申请60/841,757连接至少一个异烯烃以生成聚合物的至少一个引发剂型单体具有以下所示之一的分子式:

[0035]



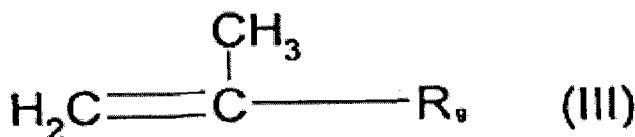
[0036]



[0037] 其中,X相当于来自- $\text{CR}_2^1\text{Y}$ 系列的官能性有机基团,其中Y代表 $\text{OR}^1$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{N}_3$ 或 $\text{SCN}$ , $\text{R}^1$ 代表H和/或 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{20}$ 的烷基,Ar代表 $\text{C}_6\text{H}_4$ 或 $\text{C}_{10}\text{H}_8$ 。

[0038] 【028】以下式(III)具体表示了适合的异烯烃化合物的性质,该异烯烃化合物根据美国临时专利申请第60/841,757号所含的公开内容可以被用于与至少一个引发剂型单体连接以形成聚合物。

[0039]



[0040] 其中  $\text{R}_9$  是  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_4$  的烷基, 如甲基、乙基或丙基。在一个实施方式中, 根据式 (III) 的化合物是异丁烯 (isobutylene) (即异丁烯 (isobutene)) 或 2- 甲基 -1- 丁烯。

[0041] 【029】在一个实施方式中, 4-(2- 甲氧基异丙基) 苯乙烯或 4-(环氧异丙基) 苯乙烯被用作引发剂型单体, 并且异丁烯被用作所述异烯烃, 如在美国临时专利申请第 60/841, 757 号中所详细描述的, 在此以引用的方式将其全部并入。

[0042] 【030】在美国临时专利申请第 60/841, 757 号的聚合物中, 这些聚合物的末端官能化部分可以衍生自任何适合的低或高玻璃化转变聚合物。用于完成本发明的末端官能化的适合的聚合物包括, 但不限于, 苯乙烯或苯乙烯衍生物的均聚物或共聚物, 包括茚和其衍生物、二烯或三烯 (共轭二烯或其他二烯, 如异戊二烯、丁二烯 -1,3、2- 甲基丁二烯 -1,3,2,4- 二甲基丁二烯 -1,3,1,3- 戊二烯 (piperyline)、3- 甲基戊二烯 -1,3、己二烯 -2,4,2- 新戊基丁二烯 -1,3,2- 甲基己二烯 -1,5,2,5- 二甲基己二烯 -2,4,2- 甲基戊二烯 -1,4,2- 甲基庚二烯 -1,6、环戊二烯、甲基环戊二烯、环己二烯、1- 乙烯基 - 环己二烯、或它们中两个或更多的混合物)、降冰片二烯和  $\beta$ - 蒽烯。

[0043] 【031】因此, 在一个实施方式中, 本发明涉及精制嵌段聚合物的方法, 其包含 : (a) 在第一溶剂系统中溶解所述嵌段聚合物以提供第一溶液, 其中第一溶剂系统包含一种或多种溶剂, 并且该溶剂系统能溶解基于聚异丁烯的嵌段聚合物; 和 (b) 合并所述第一溶液与第二溶剂系统, 其中所述第二溶剂系统包含一种或多种溶剂, 与该溶剂系统溶解嵌段聚合物的基于聚异丁烯的嵌段相比, 该溶剂系统溶解嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段的溶解程度更大, 以在母液中提供沉淀的嵌段聚合物。

[0044] 【032】在本发明的一些实施方式中, 将第一溶液与第二溶剂系统合并包括将第一溶液滴加至大大过量的第二溶剂系统。在一个实施方式中, 第一溶液的溶剂是四氢呋喃。在另一个实施方式中, 本发明的方法也可以包括从母液中分离沉淀的嵌段聚合物, 以提供精制的嵌段聚合物。在本发明方法包括从母液中分离沉淀的嵌段聚合物以提供精制嵌段聚合物的步骤的情况下, 此步骤在一个实施方式中可以包括过滤或简单过滤。

[0045] 【033】在另一个实施方式中, 本发明的方法可以进一步包括添加另外量的第二溶剂系统至精制的嵌段聚合物。这可以在将母液倒出沉淀聚合物或用其它方法将母液与沉淀聚合物分离之前或之后进行。在一个这样的实施方式中, 所述第二溶剂系统是丙酮。在另一个实施方式中, 所述第二溶剂可以是甲基 - 乙基酮、甲基 - 乙烯基酮或类似物。丙酮或另外的酮的添加产生精制的嵌段化合物和丙酮的混合物。

[0046] 【034】在又一个实施方式中, 本发明的方法可以进一步包括, 添加第三溶剂系统至精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物中, 其中第三溶剂系统对于至少两种类型的精制嵌段聚合物的嵌段是非溶剂, 以提供精制的嵌段聚合物和溶剂混合物的混合物; 和从溶剂的混合物中分离精制的嵌段聚合物以提供进一步精制的嵌段聚合物。

[0047] 【035】在又一个实施方式中, 本发明的方法涉及嵌段聚合物, 其包含 : (i) 在第一溶剂系统中溶解嵌段聚合物以提供第一溶液, 其中第一溶剂系统包含一种或多种溶剂, 并

且该溶剂系统能溶解基于聚异丁烯的聚合物；(ii) 合并第一溶液与第二溶剂系统，其中第二溶剂系统包含一种或多种溶剂，与该溶剂系统溶解嵌段聚合物的基于聚异丁烯的嵌段相比，该溶剂系统更大程度地溶解嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段，以在母液中提供沉淀的嵌段聚合物；(iii) 从母液中分离沉淀的嵌段聚合物，以提供精制的嵌段聚合物；(iv) 添加丙酮至精制的嵌段聚合物，以提供精制嵌段聚合物和丙酮的混合物；(v) 添加第三溶剂系统至精制嵌段聚合物和丙酮的混合物中，其中第三溶剂系统对于至少两种类型的精制嵌段聚合物的嵌段是非溶剂，以提供精制嵌段聚合物和溶剂混合物的混合物；和 (vi) 从溶剂的混合物中分离精制的嵌段聚合物，以提供进一步精制的嵌段聚合物。

[0048] 【036】在一个实施方式中，上述第三溶剂系统可以包括 2-丙醇。或者，上述提及的第三溶剂系统可以仅仅是 2-丙醇，2-丙醇是从溶液中“震出 (shock)”热塑性弹性体的优异的非溶剂。

[0049] 【037】在又一个实施方式中，本发明的方法涉及嵌段聚合物，其包含：(A) 在约 10 至 30 重量份的第一溶剂系统中溶解约 1 重量份的嵌段聚合物，以提供第一溶液，其中第一溶剂系统包含一种或多种溶剂，并且所述溶剂系统能溶解基于聚异丁烯的聚合物；(B) 将第一溶液与相对于第一溶液体积约 5 至约 10 体积的第二溶剂系统合并，其中第二溶剂系统包含一种或多种溶剂，并且与该溶剂系统溶解嵌段聚合物的基于聚异丁烯的内部嵌段相比，该溶剂系统更大程度地溶解嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段，以在母液中提供沉淀的嵌段聚合物；(C) 从母液中分离沉淀的嵌段聚合物，以提供精制的嵌段聚合物；(D) 添加相对于第一溶液体积约 5 至约 10 体积的丙酮至精制的嵌段聚合物，以提供精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物；(E) 添加相对于第一溶液体积约 1 至约 5 体积的 2-丙醇至精制的嵌段聚合物和丙酮的混合物，以提供精制的嵌段聚合物和溶剂混合物的混合物；任选地接着添加另外的 1 至约 15 体积的 2-丙醇；和 (F) 从溶剂的混合物中分离精制的嵌段聚合物，以提供进一步精制的嵌段聚合物。

[0050] 【038】在本发明的一些实施方式中，第二溶剂系统不以任何可探知的程度溶解嵌段聚合物的基于聚异丁烯的嵌段，或完全不溶解，例如使得基于聚异丁烯的嵌段在一般实验室条件如在约室温等条件下从母液中沉淀出。

[0051] 【039】本发明的方法可以包括干燥从本文所述的各种精制过程中获得的精制嵌段聚合物（从任何方法的最终步骤获得，或在嵌段聚合物从溶剂沉淀出的任何点获得）。所述干燥可以包括使精制的聚合物经受减低的大气压、约 25℃以上的温度或二者。在另一个实施方式中，温度可以高于约 30℃，但低于约 70℃，或甚至低于约 60℃。

[0052] 【040】在一个实施方式中，通过本发明精制的聚合物可以是为热塑性弹性体的嵌段聚合物（例如基于聚异丁烯的热塑性弹性体）。在一个实施方式中，通过本发明精制的聚合物可以是基于聚异丁烯的热塑性弹性体，或甚至是适合生物医学应用的基于聚异丁烯的热塑性弹性体。

[0053] 【041】在另一个实施方式中，通过本发明精制的聚合物可以包括基于聚苯乙烯的端嵌段。在一个实施方式中，该嵌段聚合物的基于聚苯乙烯的端嵌段可以是，例如，聚苯乙烯、苯乙烯亚单元的苯环部分被分别以一至五个取代基任选取代的聚（苯乙烯）、或其组合。苯乙烯亚单元的任选取代的苯环部分可以是一个或多个聚苯乙烯嵌段、聚（4-甲基苯乙烯）嵌段、聚（4-甲氧基苯乙烯）嵌段、聚（4-叔丁基苯乙烯）嵌段、聚（4-(2-羟基异

丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(3-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-氯异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-乙酰基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-(2-乙酰氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、聚(4-氯苯乙烯)嵌段、聚(4-(环氧基异丙基)苯乙烯)嵌段、或它们的组合。

[0054] 【042】在一个实施方式中，本发明方法的第一溶剂系统可以包括四氢呋喃、甲基环己烷、甲苯或苯中一种或多种。在一个实例中，约 15 至 25 体积的所述第一溶剂系统可以被用于最初溶解要根据本发明方法精制的聚合物。在一个实例中，聚合物可以是这样的嵌段共聚物——其包括一种或多种衍生自任选取代的苯乙烯单体的嵌段，以及一种或多种衍生自异丁烯单体的嵌段。在一个实施方式中，本发明方法的第二溶剂系统可以是 (C<sub>3</sub> 至 C<sub>10</sub>) 酮、其衍生物或其两种或多种的组合。在另一个实施方式中，本发明的第二溶剂系统可以包括丙酮、甲基·乙基酮、甲基·乙烯基酮或其组合。

[0055] 【043】在一个实施方式中，通过滴加第一溶液至第二溶剂系统中将第一溶液和第二溶剂系统合并。在一个实施方式中，第三溶剂系统可以包括醇。在某些实施方式中，第三溶剂系统既不溶解嵌段聚合物的聚异丁烯中嵌段也不溶解端嵌段。所述醇可以包括，但不限于，甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇或 C<sub>4</sub> 醇（例如，叔丁醇或 1-丁醇）。

[0056] 【044】在一个实施方式中，通过在此所述的方法获得的精制聚合物，在分离和干燥后，包含的任何残留单体可以少于约 20 百万分率、少于约 10 百万分率、少于约 5 百万分率、少于约 2 百万分率、少于约 1 百万分率、或甚至少于约 0.5 百万分率。例如，所述精制的聚合物可以包含少于约 5 百万分率的苯乙烯单体、对甲基苯乙烯单体、对甲氧基苯乙烯单体或其任何组合或类似物。

[0057] 【045】在一个实施方式中，可以在第一溶液中使用抗氧剂。抗氧剂可以是维生素或适合用于生物医学植入物的抗氧剂。维生素可以具体为维生素 A、维生素 C 或维生素 E。

[0058] 【046】在一个实施方式中，在步骤 (iii) 或 (c) 中的分离，或上述提及的任何分离步骤，可以包括倾析、沥漑或过滤。在一个实施方式中，嵌段聚合物可以是这样的树枝状共聚物，其包含与一个或多个异丁烯聚合嵌段结合的一个或多个苯乙烯聚合嵌段。在另一个实施方式中，所述嵌段聚合物可以是高度支化的嵌段共聚物，其包括聚异烯烃嵌段和聚单亚乙烯基芳烃嵌段。在另一个实施方式中，所述嵌段聚合物可以具有热塑性弹性性质。在另一个实施方式中，在此描述的方法可以进一步包括应用精制聚合物至医疗器械上或在植入物中使用该聚合物。

[0059] 【047】因此，在一个实施方式中，本发明涉及文化或树枝状的聚合物化合物，其包含与一个或多个异丁烯聚合嵌段结合的一个或多个苯乙烯聚合嵌段。在另一个实施方式中，本发明涉及用于精制文化嵌段或树枝状的聚合物化合物的方法，所述化合物包含与至少一个异丁烯聚合嵌段结合的至少一个苯乙烯聚合嵌段。

[0060] 【048】在本发明的各种实施方式中，在此描述的精制方法减少了嵌段聚合物的干燥时间。在几个实施方式中，用于某些嵌段共聚物的干燥时间从约 1 个至约 2 个月减小至仅仅 24 小时，并且经常少于 24 小时。降低的干燥速率可以归因于以下事实：当聚异丁烯嵌段朝向聚合物母体的外侧时，在嵌段聚合物从母液中分离（例如，通过沉淀、过滤等）时，聚合物难以干燥。

[0061] 【049】在上述基础上，在一个实施方式中，当嵌段聚合物从母液中分离时，在此描

述的倒相技术因此提供这样的精制聚合物——其中聚异丁烯嵌段使其自身朝向聚合物母体的内侧。这可能是上述步骤 (b)、(ii) 或 (B) 的结果, 其中第二溶剂系统与溶解的聚合物混合, 导致嵌段聚合物的沉淀同时精制 (例如, 除去残留的单体, 如苯乙烯或苯乙烯衍生物), 同时提供更快干燥的性质给精制嵌段聚合物。

[0062] 【050】如上述讨论的, 通过本发明精制的聚合物可以是热塑性弹性体, 其包含苯乙烯和异丁烯聚合嵌段 / 单元。包含一种或多种弹性聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体是非常有用的材料, 部分由于它们的中嵌段部分的饱和性质。它们展示出独特的性质组合, 包括对水分或气体渗透的高度抵抗性和高度的热和氧化稳定性。由于玻璃态嵌段和弹性嵌段显示相分离这一事实, 所述产品也展示出自身增强的特性。

[0063] 示例性聚合物制备:

[0064] 【051】以下是聚合物分离方法的实例, 该方法用于制备适合的用于通过本发明方法精制的聚合物。不过, 本发明不限于仅仅以下聚合物或多种聚合物。相反, 任何上述提及的聚合物可以通过根据本发明的方法精制。另外, 任何适合的沉淀方法可以被用于生产这些聚合物化合物, 用于通过本发明的方法精制。

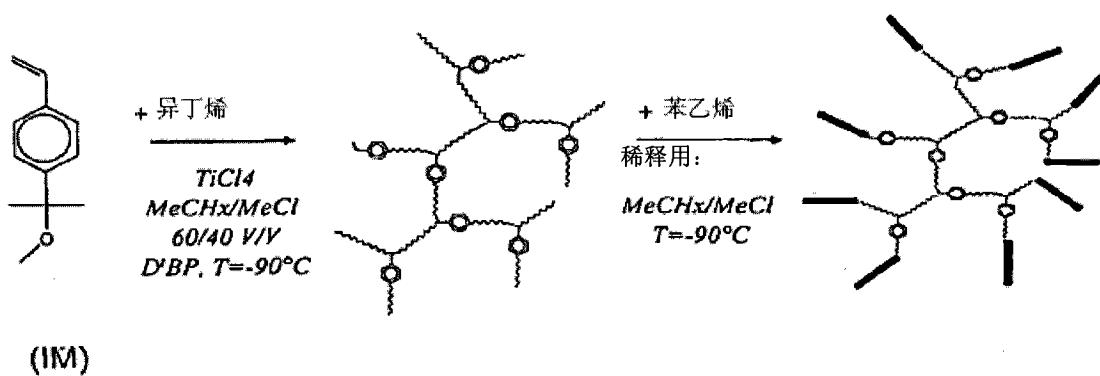
[0065] 【052】在制备热塑性弹性体中, 聚合反应在通常避免链转移和聚合物链增长终止的条件下进行。在一个实施方式中, 无水条件被利用, 并且使用本领域普通技术人员所知的技术, 将反应杂质如含活性氢原子的成分 (水、醇和类似物) 从单体和溶剂中除去。在一个实施方式中, 聚合反应进行的温度在约 -10°C 和约 -100°C、或从约 -30°C 和约 -90°C、或甚至从约 -40°C 和约 -80°C 之间, 尽管如果需要可以使用更低温度。为了避免水汽冷凝, 如果需要的话, 反应可以在干燥的惰性气体氛围下进行, 如氮气或氩气。

[0066] 【053】在一个实施方式中, 本发明提供每条链包含多于一个分支点的聚异烯烃以及特征是具有热塑性弹性的聚单亚乙烯基芳烃的文化嵌段共聚物。该文化嵌段共聚物可以包括文化聚异烯烃嵌段。上述聚异烯烃嵌段的一些分支可以终止于聚单亚乙烯基芳烃端嵌段。除了术语“高度文化的”, 术语“树枝状的”和“超文化的”也可以被用于描述在此公开的各种聚合物的结构。例如, 高度文化的或树枝状的聚合物可以具有不规则的树状结构。

[0067] 【054】在一个实施方式中, 已发现表现出热塑性弹性性质的高度文化的嵌段共聚物包含高度文化的聚异烯烃中嵌段, 其用包括使用一定量引发剂型单体——与烯烃共聚的带有引发剂和单体官能度的化合物 (“IM”)——的方法合成。引发剂型单体可以被用于引发聚合并引入随机的分支点。所述引发剂型单体可以通过通式 A-B 代表, 其中 A 是可聚合官能团, 如乙烯基双键, B 是引发基团。在一个实施方式中, 对于异丁烯聚合, B 可以是叔醚、叔氯、叔甲氧基、叔酯、环氧化物或任何其它适合用于异丁烯聚合的引发剂。非常高分子量的树枝状聚异丁烯可以使用此方法合成。

[0068] 【055】在一个实施方式中, 可以被用作 IM 的化合物包括, 但不限于, 4-(2-羟基异丙基) 苯乙烯和 4-(2-甲氧基异丙基) 苯乙烯。一个反应例在以下图式 1 中表示, 其中使用的 IM 是 4-(2-甲氧基异丙基) 苯乙烯。

[0069]



[0070] 图式 1

[0071] 【056】当然,其它引发剂型单体可以被用在类似于图式 1 的反应中。在某些实施方式中,4-(2-羟基异丙基)苯乙烯、4-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯、4-(2-氯异丙基)苯乙烯、4-(2-乙酰氧基异丙基)苯乙烯、2,3,5,6-四甲基-4-(2-羟基异丙基)苯乙烯、3-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯、4-(环氧异丙基)苯乙烯、4,4,6-三甲基-6-羟基-1-庚烯、4,4,6-三甲基-6-氯-1-庚烯、4,4,6-三甲基-6,7-环氧-1-庚烯、4,4,6,6,8-五甲基-8-羟基-1-壬烯、4,4,6,6,8-五甲基-8-氯-1-壬烯、4,4,6,6,8-五甲基-8,9-环氧-1-壬烯、3,3,5-三甲基-5-羟基-1-己烯、3,3,5-三甲基-5-氯-1-己烯、3,3,5-三甲基-5,6-环氧-1-己烯、3,3,5,5,7-五甲基-7-羟基-1-辛烯、3,3,5,5,7-五甲基-7-氯-1-辛烯、3,3,5,5,7-五甲基-7,8-环氧-1-辛烯或它们的组合,可以在上述图式 1 的变型中被用作 IM。

[0072] 【057】在此实施方式中,用于合成高度支化的聚异烯烃的异烯烃包括那些具有分子式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{R}$  的异烯烃,其中 R 代表  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{20}$  的直连或支链烷基、或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{10}$  的直连或支链烷基、或甚至  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_4$  的直连或支链烷基,如甲基、乙基或丙基。在另外的实施方式中,聚异烯烃是异丁烯或 2-甲基-1-丁烯。在又一个实施方式中,聚异丁烯被使用。

[0073] 【058】适合用于生产聚亚乙烯基嵌段、在高度支化的聚异烯烃的一些分支上形成端嵌段的单亚乙烯基芳烃包括,但不限于,  $\text{C}_8$  至  $\text{C}_{12}$  的单亚乙烯基芳烃,其可以被一至五个  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{12}$  的烷基或烷氧基或一至五个氟、氯、溴或碘原子或它们的组合在芳环上取代。在一个实施方式中,单亚乙烯基芳烃可以是苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对氯苯乙烯、茚或它们的各种混合物。在又一个实施方式中,苯乙烯被使用。

[0074] 【059】用作生产高度支化的嵌段共聚物基础的高度支化聚异烯烃具有的支化频率从约 2 至约 60,或甚至从约 8 至约 35。在一个实施方式中,该支化频率是 1 以上。为了高度支化的嵌段共聚物展示出所需的热塑性弹性性质,在一个实施方式中,聚单亚乙烯基芳烃端嵌段在嵌段共聚物中的重量百分比是从约 0.5 至约 50 重量百分比的范围。

[0075] 【060】高度支化聚异烯烃的数均分子量  $M_n$  可以从约 10,000 至约 2,000,000,或甚至从约 500,000 至约 1,000,000。高度支化的聚异烯烃的分子量分布可以是从约 1 至约 20,或甚至从约 1.2 至约 2.8。

[0076] 【061】在一个实施方式中,根据本发明的方法可以在惰性有机溶剂或溶剂系统(溶剂混合物或两种或多种溶剂的溶液)中进行,目的是高度支化的聚异烯烃和最终的嵌段共聚物保留在溶液中,同时具有一定程度的极性以使聚合以合理的速率进行。为了实现这些需求,单一溶剂如正丁基氯可以被使用,或非极性溶剂和极性溶剂的混合物可以被使用。适合的非极性溶剂包括,但不限于,甲基环己烷和环己烷,以及适当的极性溶剂包括乙

基氯、氯代甲烷和二氯甲烷。在一个实施方式中，溶剂可以是甲基环己烷和氯代甲烷的混合物。为获得适合的溶解性和极性，已经发现非极性溶剂与极性溶剂的重量比应该是从约 80:20 至约 40:60，甚至是约 60:40。

[0077] 【062】如上所述，反应可以进行的温度范围是从约 -10 °C 至约 -100 °C，或从约 -30 °C 至约 -90 °C，或甚至从约 -40 °C 至约 -80 °C，虽然如果需要可以使用更低温度。一种方法可以优选使用 1% 至约 30%（基于重量 / 重量），或甚至从约 5 至约 10 重量百分比的聚异烯烃溶液进行。

[0078] 【063】为了生产高度支化的嵌段共聚物，经常需要使用共引发剂，如路易斯酸卤化物。适合的路易斯酸卤化物包括，但不限于，三氯化硼、三氯化铝和四氯化钛。共引发剂与单亚乙烯基芳烃的摩尔比是从约 1:1 至约 1:30，或甚至从约 1:10 至约 1:20，或其间各种范围的任何比例。

[0079] 【064】支化的嵌段共聚物也可以在一步法中被生产，其中在从约 -20 °C 至约 -100 °C 的温度下，异烯烃在溶液中与引发剂单体以及共引发剂共聚。电子给体和质子阱 (proton trap) 被随后引入，接着在溶剂中加入预冷的单亚乙烯基芳烃溶液，并且使聚合继续直至通过加入预冷的亲核剂如甲醇将其终止。根据各种实施方式，使聚合反应在终止之前进行预选择的时间期间，以便生产树枝状的文化嵌段共聚物。

[0080] 【065】可选地，为了连接两个或更多树枝状的结构，在所有的苯乙烯被消耗之后，可以使聚合过程继续进行，如美国专利第 5,721,331 号中所公开的，在此以引用方式将其全部并入。此专利公开了，当苯乙烯单体被消耗之后聚合过程继续时，活性链端可以攻击另一个链的苯乙烯嵌段，形成多嵌段，其每个嵌段为树枝状嵌段的一个。各个树枝状的文化嵌段共聚物被连接在一起，其中在一个树枝状文化嵌段共聚物上的至少一个聚单亚乙烯基芳烃塑性端嵌段化学结合在另一个树枝状文化嵌段共聚物上的一个聚单亚乙烯基芳烃塑性端嵌段上。因此当多嵌段是所需的终产物时，在通过加入适合的亲核剂终止聚合反应之前，聚合反应被允许进行更长的期间。

[0081] 【066】高度支化的嵌段共聚物的生产需要使用添加剂，如电子对给体以提高嵌段效率，和质子阱以最小化均聚。适合的电子对给体的例子是这样的亲核剂，其具有至少 15 且不多于 50 的电子给体数，如 Viktor Gutmann 在 “The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions”，Plenum Press (1978) 中列出的，其包括但不限于乙酸乙酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砜。适合的质子阱包括，但不限于，2,6-二叔丁基吡啶、4-甲基-2,6-二叔丁基吡啶和二异丙基乙胺。

[0082] 【067】聚异烯烃的文化程度、聚异烯烃的分子量分布、共引发剂与聚异烯烃的重量比、共引发剂与单亚乙烯基芳烃的摩尔比、反应温度和反应时间可以影响聚异烯烃分支的端嵌段发生的程度。通过改变上述提及的一些参数的结果是，有可能生产出具有不同热塑性弹性性质的文化嵌段共聚物。

[0083] 精制：

[0084] 【068】本发明提供用于共聚物产品的精制方法。在一个实例中，精制的共聚物产品是聚异丁烯 - 聚苯乙烯共聚物。然而，精制方法不仅限于这样的文化共聚物产品——其包括至少一个聚异丁烯聚合物官能度以及至少一个聚苯乙烯官能度。更确切地，在一个实施方式中，该精制方法可以被用于聚异丁烯和聚苯乙烯或聚苯乙烯衍生物的任何共聚物。这

些聚合物可以是线型的、支化的、星状的和类似形状。可以通过在此描述的方法精制的嵌段和嵌段聚合物的很多这些类型可以在在此列出的专利文件中发现。

[0085] 【069】在另一个实施方式中，本发明的精制方法可以被用于任何如上所述的聚合物、共聚物或嵌段共聚物。

[0086] 【070】嵌段聚合物制备领域的技术人员熟知基于聚异丁烯的聚合物是非常难以精制和干燥的。其一个原因是基于聚异丁烯的嵌段是极不可渗透形式的橡胶。传统上，基于聚异丁烯的嵌段含量高的聚合物在醇或水中沉淀。得到的固体形成橡胶碎屑，其经常需要两个或三个星期、经常需要一个或两个月以完全干燥。在这样的情况下，聚异丁烯是嵌段中的连续相。相反，通过使用在此描述的方法，在沉淀 / 倾析 / 过滤之后得到塑料状片，因为公开的方法允许嵌段取向以使端嵌段成为连续相。

[0087] 【071】在其它益处中，该精制方法可以降低聚合反应完成后在聚合物母体中剩余的未反应单体、引发剂和共引发剂残留物的浓度。另外，该精制方法显著减少了分离之后完全干燥所分离出的聚合物所需的时间，或者为使其能被用在生物医学应用中而充分干燥聚合物所需的时间。因此，该精制方法能生产这样的共聚物产品——其被精制至可以用于生物医学和 / 或药品应用的程度。另外，该精制方法减少了制备中生产和干燥用于生物医学和 / 或药品应用的聚合物所需的时间长度。

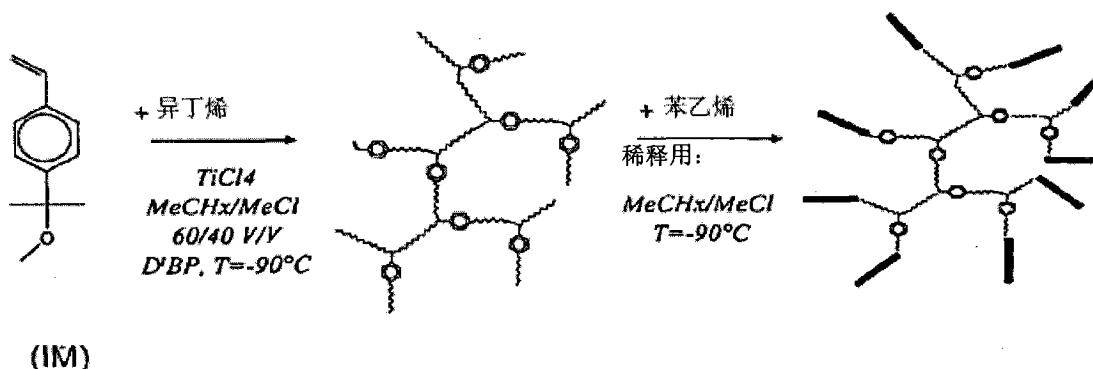
[0088] 【072】反应图式实例和精制反应产品的办法在以下实施例中被提供。该精制方法能产生适合用于生物医学和 / 或药品应用的产品。

#### [0089] 实施例

##### [0090] 实施例 1- 聚合物制备

[0091] 【073】本制备反应目标是制造接近 400 克的聚(异丁烯)-聚(苯乙烯) (“PIB-PS”) 共聚物，其具有 30wt % PS,  $M_n = 215,000\text{g/mol}$  及 BR = 10 (每 PIB 链的文化点平均数)。以下的图式 1 中图解的反应将被用作各制备方法的实例。

[0092]



[0093] 图式 1

[0094] 材料：

[0095] 【074】异丁烯 (IB) :99.9% ;氯代甲烷 (MeCl) :99.9% ;引发剂 (IM) :4-(2-甲氧基 - 异丙基) 苯乙烯 (“MeOIM”) 或 4-(1,2-环氧乙烷异丙基) 苯乙烯 (“EPOIM”), 在阿克伦大学合成;甲基环己烷 (MeCH<sub>x</sub>) ;2,6-二叔丁基吡啶 (DtBP)- 干燥;二甲基乙酰胺 (DMA) ;四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>) ;和苯乙烯 :聚合级。

[0096] 第一步 (IB 均聚) :

[0097]

化学物质	分子量 (g/mol)	密度 (g/mL)	浓度 (mol/L)	质量 (g)	体积 (mL)
MeCH <sub>x</sub>	98.19	0.77			1800
MeCl	50.49	1.119			1200
DtBP	191.32	0.852			4
IM	176.25	1.4	0.0025	1.4	1
IB <sub>o</sub>	56.11	0.705		84.6	120
TiCl <sub>4</sub>	189.68	1.73	0.049		17
附加溶剂	MeCH <sub>x</sub> 和 TiCl <sub>4</sub>				50
总计				Σ	3192
IB 的第二部分				84.6	120
IB 的第三部分				84.6	120
DtBP					1
DMA	87.12	- 1			1.7
总计					3192

[0098] 第二步 ( 苯乙烯添加 )

[0099]

化学物质	分子量 (g/mol)	密度 (g/mL)	浓度 (mol/L)	质量 (g)	体积 (mL)
苯乙烯	104.15	0.909			350
MeCl					150
MeCH <sub>x</sub>					250
DtBP					1
总计				Σ	3942

[0100] 聚合温度 : -90°C , 通过热电偶监测反应。

[0101] 步骤 :

[0102] 1) 在 5L 的三颈瓶中加入 1.4 克的引发剂型单体 (MeOIM 或 EPOIM) ;

[0103] 2) 加入 1800mL 的 MeCH<sub>x</sub> ;

[0104] 3) 加入 1200mL 的冷凝 MeCl ;

[0105] 4) 加入 4mL 的二叔丁基吡啶 ;

[0106] 5) 加入 120mL 的 IB ;

- [0107] 6) 通过加入溶解在 50mL\_MeCH<sub>x</sub> 中的 17mL\_TiCl<sub>4</sub>, 开始聚合 (加入前冷却至反应温度) ;
- [0108] 7) 监视温度, 并等待直至温度稳定并在 -90℃ 稳定 (接近 25 分钟) ;
- [0109] 8) 加入 120mL 的 IB ;
- [0110] 9) 等待直至温度稳定并在 -90℃ 稳定 (接近 25 分钟) ;
- [0111] 10) 加入 120mL 的 IB ;
- [0112] 11) 等待直至温度稳定并在 -90℃ 稳定 (接近 25 分钟) ;
- [0113] 12) 加入 120mL 的 IB ;
- [0114] 13) 加入 1.0mL 的二叔丁基吡啶 ;
- [0115] 14) 加入 1.7mL 的无水二甲基乙酰胺 ;
- [0116] 15) 加入最后部分的 IB 之后的 40 分钟, 加入预冷的 250mL MeCH<sub>x</sub>、350mL St、150mL 的 MeCl 和 1mL 二叔丁基吡啶的混合物。首先加入 St 至 MeCH<sub>x</sub>, 冷却溶液并加入 MeCl。搅拌以避免混合物冻结。
- [0117] 16) 连续聚合 45 分钟以上 ;
- [0118] 17) 加入异丙醇 NaOH 溶液以终止反应 (对于 15mL 的 TiCl<sub>4</sub>, 加入 250mL i-PrOH+22 克 NaOH) ;
- [0119] 18) 在 MeCl 沸腾之前, 转移反应器内容物至 12L 烧瓶中 ;
- [0120] 19) 使用 THF 以除去反应器的污斑, 合并有机相。然后用水洗溶液至中性 ; 和
- [0121] 20) 通过过滤 / 离心去除 TiCl<sub>4</sub>。
- [0122] 回收 :
- [0123] 21) 加入满调药刀尖 (sptatula-tip-full) 的 Irganox 1076 抗氧化剂至 4000mL 的烧杯中 ;
- [0124] 22) 加入 2000mL 丙酮至烧杯中 ;
- [0125] 23) 加入 300mL 聚合物溶液 (约 5wt% 在 THF 中 ), 伴随搅拌 ;
- [0126] 24) 搅拌 2 分钟 ;
- [0127] 25) 静置溶液 5 分钟, 然后倾析液体至废液容器中 ;
- [0128] 26) 搅拌同时加入 2000mL 丙酮 ; 搅拌 2 分钟 ;
- [0129] 27) 加入 500mL 异丙醇, 静置 5 分钟 ;
- [0130] 28) 将异丙醇快速加满烧杯 (“震摇” 混合物) ;
- [0131] 29) 倾析液体至废液容器 ;
- [0132] 30) 静置 - 得到蓬松白色固体、澄清溶液 ;
- [0133] 31) 过滤去除液体 (抽滤) ; 和
- [0134] 32) 将蓬松固体在干燥皿上铺开, 在真空下干燥 1 至 2 天。
- [0135] 实施例 2- 聚合物精制
- [0136] 【075】用于生物医学应用的聚合物需要谨慎精制以去除残留的单体和溶剂。在本实施例中公开的方法使用倒相, 以减少在 PIB 基苯乙烯嵌段共聚物中残留的苯乙烯单体含量至少于 5ppm, 并允许快速干燥这些材料。
- [0137] 材料 :
- [0138] 【076】氯代甲烷 (MeCl) 和异丁烯 (IB) (由 Lanxess 提供) 通过使其气体通过填

有 BaO 和 CaCl<sub>2</sub> 的柱子, 然后在聚合温度下凝聚进行干燥。甲基环己烷 (MeCH<sub>x</sub>) 和己烷 (H<sub>x</sub>) 在使用前从 CaH<sub>2</sub> 蒸馏。四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>)、2,6-二叔丁基吡啶 (DtBP) 和 N,N-二甲基乙酰胺 (DMA) (Aldrich) 收到后直接使用。对甲基苯乙烯 (p-MeSt) (Aldrich) 是通过色谱法精制的。4-(2-甲氧基异丙基) 苯乙烯 (MeOIM) 和 4-(1,2-环氧异丙基) 苯乙烯 (EPOIM) 按本领域已知的合成。

[0139] 聚合 :

[0140] 【077】聚合反应在 -95°C 下、在干燥箱 (Mbraun LabMaster 130) 中的装有顶部搅拌器的圆底烧瓶中、在干燥的氮气氛围中进行。水分 (<1ppm) 和氧 (<5ppm) 的含量被持续监测。

[0141] 精制过程 :

[0142] 【078】最终产品的精制通过如下进行 : 接近 300mL 的最终溶液在 3000mL 的丙酮中沉淀, 倾析产品之后, 加入 2 至 3 升的甲醇, 并倾析和过滤产品。具体地, 加入满调药刀的 Irganox 1076 (抗氧化剂) 至 4000mL 的烧杯中, 并加入 2000mL 丙酮。滴加 300mL 量的聚合物溶液 (约 5wt% 在 THF 中), 同时搅拌。将该浆状物搅拌 2 分钟, 静置 5 分钟, 然后倾析液体至废液容器中。接着, 加入 2000mL 丙酮至固体, 同时搅拌 2 分钟。然后, 加入 500mL 异丙醇, 使浆状物静置 5 分钟。将异丙醇快速加满烧杯 (“震摇”混合物)。倾析液体至废液容器, 过滤蓬松白色固体, 在干燥皿上铺开, 并在真空下干燥 1 至 2 天。

[0143] 测定残留的苯乙烯单体的含量 :

[0144] 【079】残留的苯乙烯 (“St”) 和对甲基苯乙烯 (“pMeST”) 含量使用以下步骤检测 : 嵌段共聚物样品被置于已知量的己烷中, 用壬烷作为内标。保持在震摇器上过夜后, 样品被溶胀 (树枝状嵌段) 或被溶解 (线性三嵌段)。然后用甲醇凝结样品, 然后使用装有自动进样器、火焰离子检测 (FID) 和 Restek RTX-1 柱 (30m × 0.32mm × 1 μ m) 的 HP6890 GC 分析上清液。流动速率保持恒定在 2.5mL/min、2 分钟不分流进样 75mL。升温程序开始在 40°C 保留时间 7 分钟, 以 20°C /min 的速度升至最终温度 250°C, 并保持 5 分钟。

[0145] 表征 :

[0146] 【080】通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 分析样品。该系统由 Waters 515HPLC 泵、Waters 2487 双波长吸收检测器、Wyatt OPTILAB DSP 干涉折射计、Wyatt DAWN EOS 多角度光散射检测器、Wyatt ViscoStar 粘度计、Wyatt QELS 准弹性光散射仪、Waters 717-plus 自动取样器和 6 个 Styragel® 柱 (HR0.5、HR1、HR3、HR4、HR5 和 H6) 组成。

[0147] 【081】RI 检测器和柱子被恒温在 35°C。从 CaH<sub>2</sub> 新蒸馏的 THF 被用作移动相, 流速 1mL/min。结果使用 ASTRA 软件 (WyattTechnology) 分析, 对于 arbPIB, 使用折光率增量 dn/dc = 0.108。嵌段共聚物的 dn/dc 值使用 <sup>1</sup>H-NMR 测定的共聚物组成进行计算。p-MeSt 的 dn/dc 值从文献不可得; 因此聚苯乙烯的 dn/dc = 0.183 被用于计算。30,000g/mol 的聚苯乙烯标准品 (PS30) 被用于检测 SEC 系统。

[0148] 【082】<sup>1</sup>H-NMR 使用 Bruker Avance 500 或 Varian Mercury 300 仪器在各种溶剂如氘代 THF、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 和 CDCl<sub>3</sub> 中进行。从相应的芳族峰和脂族峰的相对积分测定共聚物组成。

[0149] arbPIB-b-PS (05DNX120) :

[0150] 【083】反应在 -90°C 下、H<sub>x</sub>/MeCl 体积比为 60/40 的溶剂混合物中进行。总体积是 3,000mL。共聚开始于将 TiCl<sub>4</sub> (6.1x10<sup>-2</sup>mol/L) 导入至反应器时, 该反应器含有溶剂混合物

( $H_x/MeCl$  的体积比为 60/40) 中的 IB(85.5 克、 $4.8 \times 10^{-1} mol/L$ )、MeOIM( $1.2 \times 10^{-3} mol/L$ ) 和作为质子阱的 DtBP( $5.6 \times 10^{-3} mol/L$ )。聚合被引发后二十五分钟, 取样, 并加入另外的 IB 增量。此步骤重复两次以上。最终, 在第四次 IB 增量之后 35 分钟取样。

[0151] 【084】正好在每次添加 IB 之前, 通过重量法获得的转化率是 100%。反应器中 IB 最终的总浓度是 2mol/L。在所有的 IB 反应之后, 加入预冷的 350mL 苯乙烯在 150mL MeCl 和 250mL  $H_x$  中的溶液, 其也包含 1.7mL 的 DMA 和 2mL 的 DtBP。在苯乙烯加入后 45 分钟用 NaOH 的甲醇溶液终止聚合。反应器从干燥箱中移出, 并置于通风橱内以蒸发溶剂。聚合物使用本发明的方法精制。最终样品具有  $M_n = 220,300 g/mol$ 、 $M_w = 412,000 g/mol$ 、MWD = 1.87、PS = 29.4wt%。

[0152] arbPIB-b-PS(05DNX130) :

[0153] 【085】样品 05DNX130 与样品 05DNX120 相似地合成, 但 MeOIM 的浓度被加倍。反应在 -90°C 下、体积比为 60/40 的  $H_x/MeCl$  溶剂混合物中进行。总体积是 3,000mL。共聚开始于将  $TiCl_4(4.9 \times 10^{-2} mol/L)$  导入至反应器时, 该反应器包含溶剂混合物 (体积比为 60/40 的  $H_x/MeCl$ ) 中的 IB(85.5 克、 $4.8 \times 10^{-1} mol/L$ )、IM( $2.51 \times 10^{-3} mol/L$ ) 和作为质子阱的 DtBP( $5.6 \times 10^{-3} mol/L$ )。聚合被引发二十五分钟后, 取样, 并加入另外的 IB 增量。此步骤重复两次以上。最终, 在第四次 IB 增量之后 35 分钟取样。

[0154] 【086】正好在每次添加 IB 之前, 通过重量法获得的转化率是 100%。反应器中 IB 最终的总浓度是 2mol/L。在所有的 IB 反应之后, 加入预冷的 350mL 苯乙烯在 150mL MeCl 和 250mL  $H_x$  中的溶液, 其也包含 1.7mL 的 DMA 和 2mL 的 DtBP。在苯乙烯加入后 45 分钟用 NaOH 的甲醇溶液终止聚合。反应器从干燥箱中移出, 并置于通风橱内以蒸发溶剂。聚合物使用本发明方法精制。最终样品具有  $M_n = 163,200 g/mol$ 、 $M_w = 395,500 g/mol$ 、MWD = 2.54、PS = 34.3wt%。

[0155] arbPIB-b-P(pMeSt)(06DNX040) :

[0156] 【087】共聚开始于将  $TiCl_4(5.99 \times 10^{-2} mol/L)$  导入至反应器时, 该反应器包含溶剂混合物 (体积比为 60/40 的  $MeCH_x/MeCl$ ) 中的 IB(85.5 克、 $4.77 \times 10^{-1} mol/L$ )、IM( $1.24 \times 10^{-3} mol/L$ ) 和作为质子阱的 DtBP( $5.57 \times 10^{-3} mol/L$ )。在分支形成以后, 相继再加入三等份 IB (每次 85.5 克) 以增长 IB 链。在每次继续加入之前, 达到 IB 的完全转化。

[0157] 【088】IB 的总浓度是 2mol/L。在所有的 IB 反应之后, 350mL 预冷的 P-MeSt ( $MeCH_x/MeCl$  (60/40v/v) 中 50%)、DtBP( $2.09 \times 10^{-3} mol/L$ ) 和 DMA( $4.28 \times 10^{-3} mol/L$ ) 被导入至系统中。用 NaOH 的甲醇溶液终止反应。反应器从干燥箱中移出, 并置于通风橱内以蒸发溶剂。此聚合物使用新的方法精制。最终产品具有 31wt% 的 P(p-MeSt)、 $M_n = 302,600 g/mol$ 、MWD = 2.56。

[0158] arbPIB-b-P(pMeSt)(06DNX120) :

[0159] 【089】反应在 -90°C 下、体积比为 60/40 的  $H_x/MeCl$  溶剂混合物中进行。总体积是 1500mL。共聚开始于将  $TiCl_4(3.13 \times 10^{-2} mol/L)$  导入至反应器时, 该反应器包含溶剂混合物 (体积比为 60/40 的  $H_x/MeCl$ ) 中的 IB(240mL、1.74mol/L)、IM( $2.28 \times 10^{-3} mol/L$ ) 和作为质子阱的 DtBP( $5.1 \times 10^{-3} mol/L$ )。

[0160] 【090】在所有的 IB 反应之后, 加入预冷的 70mL 对甲基苯乙烯在 150mL 的 MeCl 和 250mL 的  $H_x$  中的溶液, 其也包含 1.0mL 的 DMA 和 1mL 的 DtBP。在苯乙烯加入后 45 分钟,

用 NaOH 的甲醇溶液终止聚合。反应器从干燥箱中移出，并置于通风橱内以蒸发溶剂。此聚合物使用新的方法精制。最终产品具有  $M_n = 137,600\text{g/mol}$ 、MWD = 1.52 和 16.5wt% 的 P(p-MeSt)。

[0161] 【091】当使用在此描述的方法使嵌段共聚物从丙酮中沉淀出时，得到蓬松白色聚苯乙烯状片，其在一天中完全干燥。GC 分析显示少于 5ppm 的残留 St 或 pMeSt，并且残留的苯乙烯单体通常根本未检测到（表 1）。相反，从甲醇中沉淀并在压榨机 (press) 上 100°C 下干燥的聚合物具有约 400ppm 的残留苯乙烯单体。将压榨机加热至 180°C 使残留物减少至约 200ppm。由于苯乙烯单体在合成工艺的成分中具有最高的沸点，这些结果表明了新精制方法的效果。

[0162] 【092】表 1 具体表示商业的线性聚苯乙烯-聚异丁烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物（从日本 Kaneka Co. 得到的 SIBS）和具有聚苯乙烯和聚（对甲基苯乙烯）端嵌段的 arbPIB 基嵌段共聚物的精制。

[0163]

表 1

[0164]

样品编号	端嵌段 (EB)	EB 含量 (wt%)	残留的 单体 (ppm)	备注
Kaneka 073T	PS	30	3.10	商业的三嵌段 SIBS
Kaneka 103T	PS	34	15.32	商业的三嵌段 SIBS
05DNX120	PS	29.4	2.89	精制的（使用在此描述的方法）
05DNX120	PS	29.4	8.18	精制的（使用在此描述的方法）+ 离心
05DNX130	PS	34.3	2.85	精制的
06DNX040	PpMeSt	31	408	凝结和在 100°C 下压榨
06DNX040	PpMeSt	31	229	凝结和在 180°C 下压榨
06DNX040	PpMeSt	31	224	真空下去除
06DNX040	PpMeSt	31	15	精制的（使用在此描述的方法）
06DNX040	PpMeSt	31	0	精制的（使用在此描述的方法）

[0165] 通过所述方法精制的样品 06DNX120 的索格利特萃取

[0166] (1) 甲基·乙基酮 MEK (以去除 PS) :

[0167] 【093】样品（接近 10 克）被切成片状，置于索格利特筒 (Soxhletthimble) 内。接着，200mL 甲基·乙基酮 (Fluka  $\geq 99.5\%$  (GC), K3520-16/4/201-puriss. p. a.) 被置于圆底烧瓶内。进行提取，使溶剂通过样品 10 次。被萃取的样品置于陪替氏培养皿中，并在设定 50°C 的真空炉内干燥，直至获得恒重。三份样品被萃取。

[0168] (2) 己烷 H<sub>x</sub> (去除 PIB) :

[0169] 【094】样品（接近 10 克）被切成片状并置于索格利特筒内。接着，200mL 的 H<sub>x</sub>—Polskie odczynniki chemiczne S.A (系列号为 0178/07/04、目录号 -466400426) 置于圆底烧瓶内。使溶剂通过样品 10 次。被萃取的样品置于陪替氏培养皿并在设定 50℃ 的真空炉内干燥，直至获得恒重。三份样品被萃取。

[0170] (3) 乙醇 EtOH(去除极性化合物)：

[0171] 【095】样品（接近 10 克）被切成片状并置于索格利特筒内。接着，200mL 的 EtOH(来自 POCH- 乙醇，纯度 96% p.A, 系列号为 396420113) 置于圆底烧瓶内。使溶剂通过样品 12 次。被萃取的样品置于陪替氏培养皿中并在设定 50℃ 的真空炉内干燥，直至获得恒重。三份样品被萃取。

[0172] 【096】在上述萃取后，在实验误差之内没有发现可萃取物 (<0.3% 的 wt % 损失)。萃取前和提取后样品的分子量和分子量分布也保持不变—M<sub>w</sub> = 203, 100g/mol (之前 204, 300g/mol)、MWD = 1.45 (之前 1.41)。

[0173] 【097】虽然参考本文详述的一些实施方式描述了本发明，但其它实施方式能够得到相同或相似的结果。本发明的变化和修改对本领域技术人员将是明显的，并且本发明意图覆盖所有这些修改和等同物。