



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I610952 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：105133350

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08F297/04 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/15 美國

62/242,249

(71)申請人：科騰聚合物美國有限責任公司(美國) KRATON POLYMERS U.S. LLC (US)
美國(72)發明人：瓦 德 惠森 艾德瑞 A VANDER HUIZEN, ADRIE A. (NL)；威黎斯 卡爾
L WILLIS, CARL L. (US)；史托 瑪莉安 STOL, MARIANNE (NL)；慕德曼 夏
微兒 D MUYLDERMANS, XAVIER D. (BE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 102076795A

CN 104936990A

審查人員：楊鈞皓

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 53 頁

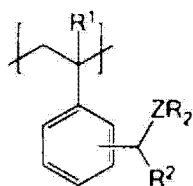
(54)名稱

具有胺或膦官能化末端嵌段之嵌段共聚物

BLOCK COPOLYMERS HAVING AMINE OR PHOSPHINE FUNCTIONALIZED END BLOCKS

(57)摘要

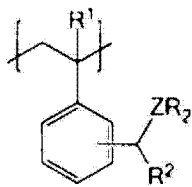
本文揭示官能化嵌段共聚物，其包含(a)包含平均至少一種式(I)胺基或膦基官能化聚合物單元之至少一個末端嵌段 D



(I)

及選自由以下組成之群之一或更多種其他嵌段：(b)大體上不含胺基或膦基官能基及具有約 1,000 至約 60,000 之數量平均分子量及具有高工作溫度之一或更多個 A 嵌段；(c)一或更多個 B 嵌段，其中各嵌段 B 係基本上非官能化，具有約 1,000 至約 1,000,000 之數量平均分子量及具有最多約 20°C 之玻璃轉化溫度；及(d)一或更多個 A 嵌段及一或更多個 B 嵌段之混合物；其中 Z 係氮或磷；R¹ 係氫或烷基；R² 係氫或係第三烷基；R 各獨立地係視需要經部分-(A¹-NR^a)_xR^b 或-(A¹-OR^a)_xR^b 取代之烷基或苯基；或兩個 R 基團連同其等鍵聯之 Z 一起形成視需要經取代之環；x 係 1、2 或 3；A¹ 係視需要經一或更多個甲基及/或乙基取代之直鏈伸烷基；及 R^a 及 R^b 各獨立地係氫或烷基；或相應鎔鹽。

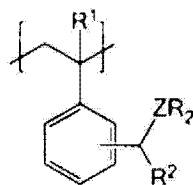
Disclosed herein is a functionalized block copolymer comprising (a) at least one end block D comprising on average at least one amino- or phosphino- functionalized polymer unit of formula (I)



(I)

and one or more additional blocks selected from the group consisting of (b) one or more A blocks substantially free of amino- or phosphino- functional groups and having a number average molecular weight of from about 1,000 to about 60,000, and has a high service temperature, and (c) one or more B blocks, wherein each block B is essentially non-functionalized, has a number average molecular weight of from about 1,000 to about 1,000,000, and has a glass transition temperature of at most about 20°C, and (d) mixtures of one or more A blocks and one or more B blocks; wherein Z is nitrogen or phosphorus; R^1 is hydrogen or alkyl; R^2 is hydrogen or is tertiary alkyl; R each independently, is alkyl or phenyl optionally substituted by a moiety $-(A^1-NR^a)_xR^b$ or $-(A^1-OR^a)_xR^b$; or two R groups, together with the Z to which they are bonded, form an optionally substituted ring; x is 1, 2 or 3; A^1 is straight chain alkylene optionally substituted by one or more methyl and/or ethyl groups; and R^a and R^b , each independently, is hydrogen or alkyl; or a corresponding onium salt.

特徵化學式：



(I)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有胺或膦官能化末端嵌段之嵌段共聚物

【英文發明名稱】

BLOCK COPOLYMERS HAVING AMINE OR PHOSPHINE
FUNCTIONALIZED END BLOCKS

【技術領域】

本發明大體上係關於化學及更特定言之係關於胺或膦官能化嵌段共聚物。

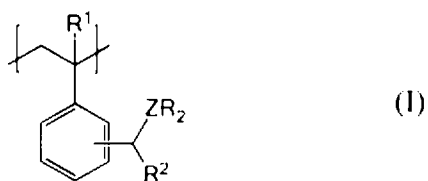
【先前技術】

苯乙烯嵌段共聚物(SBC)可經官能化以進一步修飾其等特性。此之一實例係將磺酸或磺酸酯官能基添加至聚合物主鏈，如(例如)描述於美國專利案第3,577,357、5,468,574、7,737,224號中，該等案中之各者以引用之方式併入本文中。另外，2011年7月12日申請之Willis等人之同在申請之申請案第13/181,306號描述經修飾之磺酸化SBC，其中將該磺酸或磺酸酯官能基轉化為磺醯胺官能基。另外，2014年1月13日申請之同在申請之申請案第14/154,146號揭示於嵌段共聚物之內部具有胺官能化嵌段之胺官能化SBC。

然而，仍需存在具有經修飾之特性以滿足一或更多個使用者及/或方法目標之官能化SBC。

【發明內容】

本文揭示官能化嵌段共聚物，其包含：(a)包含平均至少一種式(I)胺基或膦基官能化聚合物單元之至少一個末端嵌段D



及

選自由以下組成之群之一或更多種其他嵌段：(b)大體上不含胺基或磷基官能基及具有約1,000至約60,000之數量平均分子量及具有高工作溫度之一或更多個A嵌段；及(c)一或更多個B嵌段，其中各嵌段B係基本上非官能化，具有約1,000至約1,000,000之數量平均分子量及具有最多約20℃之玻璃轉化溫度；及(d)一或更多個A嵌段及一或更多個B嵌段之混合物；其中Z係氮或磷； R^1 係氫或烷基； R^2 係氫或係第三烷基；R各獨立地係視需要經部分 $-(A^1-NR^a)_xR^b$ 或 $-(A^1-OR^a)_xR^b$ 取代之烷基或苯基；或兩個R基團連同其等鍵聯之Z一起形成視需要經取代之環；x係1、2或3； A^1 係視需要經一或更多個甲基及/或乙基取代之直鏈伸烷基；及 R^a 及 R^b 各獨立地係氫或烷基；或相應鎔鹽。

本文亦揭示用於製備胺基或磷基官能化嵌段共聚物之方法，其包括於惰性烴溶劑中及在引發劑之存在下，(a)自可在20℃至60℃之溫度範圍下聚合之複數個對乙烯基苄基胺或乙烯基苄基磷單體、對乙烯基苄基胺單體或乙烯基苄基磷單體聚合末端嵌段D；(b)聚合至少一或更多種其他嵌段，其中該等一或更多種其他嵌段係選自由以下組成之群：非晶型嵌段B，該B嵌段具有最多20℃之 T_g ；結晶或半結晶嵌段A，該嵌段A具有至少約20℃之高工作溫度；及其混合物；及(c)視需要偶合自步驟(a)至(b)所形成之嵌段共聚物，或聚合第二末端嵌段D。

【實施方式】

相關申請案之交叉參考

本申請案係2015年10月15日申請之且標題為「Block Copolymers Having Amine or Phosphine Functionalized End Blocks」之美國臨時專利申請案第62/242,249號之非臨時申請案並主張對其之優先權，該申請案以引用之方式併入本文中。

本發明可藉由參考下列實施方式及其中包括之實例更易於瞭解。另外，闡述許多特定細節以提供對本文描述之態樣之深入瞭解。然而，一般技術者將瞭解本文描述之態樣可在無此等特定細節之情況下進行。同樣地，說明書不應視為對本文描述之態樣之範圍之限制。

除非另有明確規定，否則本文使用之所有技術術語具有如熟習此項技術者通常瞭解之含義。

當提及本文之嵌段共聚物或其聚合物時，一般技術者應瞭解存在之諸如聚合物單元之分子量或特定量之性質並非絕對值而可在聚合物鏈之間或聚合物A嵌段之間發生一定臨限值內的變化。因此，本文將諸如嵌段共聚物或其特定嵌段中之特定聚合物單元之量之性質稱為「平均數量」或就嵌段共聚物或嵌段之分子量而言，除非另有規定否則使用「數目平均」。另外，為簡單討論本文，嵌段共聚物本身在本文中可單數參考，但當提及「平均」時，熟習此項技術者將瞭解在實際現實世界條件下，嵌段共聚物以形成聚合物組合物之大量鏈存在。

除非另有明確指示，否則如本文相對於聚合物A嵌段使用之表述「大體上不含胺基官能基」及「大體上不含膦基官能基」表示各自聚合物嵌段包含平均小於1個攜載包含部分-ZR₂之取代基之聚合物單元或相應鎔鹽。特定言之，該等各自聚合物嵌段包含平均非可量測量之攜載包含部分-ZR₂之取代基之聚合物單元或相應鎔鹽。

除非另有明確指示，否則如本文使用之表述「官能化」係指嵌段共聚物及其片段或嵌段，其等包含平均至少一種式(I)聚合物單元或相應鎔鹽。

除非另有明確指示，否則如本文相對於聚合物嵌段B使用之表述「基本上非官能化」表示各自聚合物嵌段包含平均小於1個攜載包含部分- ZR_2 之取代基之聚合物單元或相應鎔鹽。特定言之，該等各自聚合物嵌段包含平均非可量測量之攜載包含部分- ZR_2 之取代基之聚合物單元或相應之鎔鹽。

除非另有明確指示，否則表述「鎔鹽」在本文中用作對官能化嵌段共聚物或其片段或嵌段或其聚合物單元之銨或鎔鹽之統稱。

如本文使用之表述「聚合物單元」係指聚合物鏈之由一種單體形成且對應於一個單體之單元。

除非另有明確指示，否則如本文使用之表述「鹵素」係指鹵素，特定言之氟、氯、溴或碘，更具體言之氯或溴。

除非另有明確指示，否則如本文使用之表述「工作溫度」係指材料具有有用機械性質時之溫度範圍。工作溫度範圍之上限表示高於該溫度時，材料之機械性質不足以滿足特定應用之最小性能屬性。例如，在高於工作溫度範圍之上限之溫度下，材料在外加應力下變形，此可對性能不利。取決於聚合物之性質，工作溫度範圍之上限可相當於玻璃轉化溫度(T_g) (玻璃狀聚合物嵌段)或熔化溫度(T_m) (結晶或半結晶聚合物嵌段)。

如本文使用之表述「高工作溫度」係指工作溫度範圍之上限等於或大於約20°C。

除非另有明確規定，否則如本文使用之表述「重量%」係指基於乾重

計，每100重量份聚合物中單體之重量份之數量，或每100重量份指定組合物中成分之重量份之數量。

如本文使用，術語「分子量」係指聚合物或共聚物之嵌段之以g/mol計之聚苯乙烯當量(或視)分子量。本說明書及申請專利範圍中提及之分子量可以使用聚苯乙烯校準標準物以凝膠滲透層析術(GPC)量測，諸如係根據ASTM D5296進行。GPC係其中聚合物係根據分子尺寸分離(最大分子最先溶離)之方法。該層析術係使用市售聚苯乙烯分子量標準物進行校準。使用GPC如此校準量測之聚合物之分子量係苯乙烯當量分子量，亦稱為視分子量。當聚合物之苯乙烯含量及二烯片段之乙烯基含量已知時，苯乙烯當量分子量可轉換為真實分子量。所用偵測器可為組合紫外及折射率偵測器。本文表述之分子量可於GPC圖譜之峰下量測且此等通常稱為「峰分子量」。

除非另有明確規定，否則如本文使用之表述「溶液」係指一或更多種物質(溶質)以分子或離子水平均勻分散於一或更多種液體物質(溶劑)中之液體混合物。

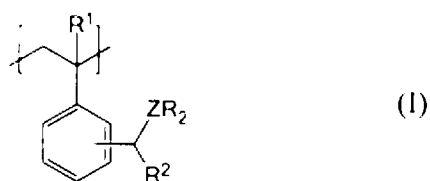
本文提及之所有公開案、專利申請案及專利案以全文引用之方式併入本文中。在衝突事件中，本說明書(包括定義)意欲控制。

關於本文揭示之所有範圍，此等範圍意欲包括提及之上限及下限之任何組合，即使未明確列舉該特定組合。

本發明係關於在至少一個外嵌段中經胺基、膦基或相應鎘鹽基團選擇性官能化且可顯示陰離子交換性質之嵌段共聚物。更具體言之，該等選擇性官能化嵌段共聚物包括：

(a)包含平均至少一種式(I)胺基或膦基官能化聚合物單元之至少一個

末端嵌段D



及

選自由以下組成之群之一或更多種其他嵌段：

(b)大體上不含胺基或膦基官能基及具有約1,000 g/mol至約60,000 g/mol之數量平均分子量及工作溫度範圍之上限等於或大於約20℃之一或更多個A嵌段，及

(c)一或更多個B嵌段，其中各嵌段B係基本上非官能化，具有約1,000 g/mol至約100,000 g/mol之數量平均分子量及具有等於或小於約20℃之玻璃轉化溫度，

及

(d)一或更多個A嵌段及一或更多個B嵌段之混合物；

其中

Z係氮或磷；

R¹係氫或烷基；

R²係氫或係第三烷基；及

R各獨立地係視需要經部分-(A¹-NR^a)_xR^b或-(A¹-OR^a)_xR^b取代之苯基或烷基，其中x係1、2或3；

A¹係視需要經一或更多個甲基及/或乙基取代之直鏈伸烷基；及

R^a及R^b各獨立地係氫或烷基；

或相應鎢鹽。

；或兩個R基團連同其等鍵聯之Z一起形成視需要經取代之環；

本文揭示在至少一個外嵌段中經胺基或膦基或相應鎢鹽基團及視需

要其他雜原子官能化之嵌段共聚物，其等中之所有向嵌段共聚物貢獻顯著極性，及其等可(例如)顯示陰離子交換性質或可用於各種其他應用中。

特定言之採用之嵌段共聚物可具有末端胺基或膦基官能化D嵌段及一或更多個「硬質」A嵌段或「軟質」B嵌段，其可為內嵌段或外嵌段。嵌段共聚物之一些例示性構形包括(但不限於)D-A、D-A-D、D-A-D-A-D、 $(D-A-D)_nX$ 、 $(D-A)_nX$ 、D-A-B、D-B-A、D-A-B-D、D-B-A-D、D-B-A-B-D、D-A-B-A-D、 $(D-B-A)_nX$ 、 $(D-A-B)_nX$ 、D-B、D-B-D、D-B-D-B-D、 $(D-B-D)_nX$ 或 $(D-B)_nX$ ，其中X係偶合劑之殘基及n係2至30之整數。

在至少一個本文揭示之嵌段中經官能化之嵌段共聚物可藉由任何合適之方法來製備。例如，嵌段可經聚合及然後用胺官能化。在一些實例中，該嵌段可經鹵化及然後該鹵素官能基經胺取代。另外，可採用單體途徑，其中外嵌段係採用胺基官能化單體形成。例如，單體之一種例示性類型可包括乙烯基苄基胺基官能基。該嵌段共聚物可(例如)經由順序聚合及/或偶合反應或其他聚合方法形成。

用於形成官能化嵌段共聚物之單體途徑可對共聚物之形成提供經改善之控制及精密度。例如，可極好控制官能化嵌段之分子量，及可控制官能化嵌段之季銨化之數量。

在一些實例中，各胺基或膦基官能化嵌段或胺基或膦基官能化嵌段總計可等於或大於嵌段共聚物之約20重量%，或者等於或大於約30重量%，或者等於或大於約40重量%，或者等於或大於約50重量%。或者，該胺基或膦基官能化嵌段或嵌段總計基於嵌段共聚物之總分子量計可等於或小於嵌段共聚物之約50重量%，或者等於或小於嵌段共聚物之約40重量%，或者等於或小於嵌段共聚物之約30重量%，或者等於或小於嵌段共聚

物之約20重量%。

在一些態樣中，該胺基或膦基官能化嵌段相對於嵌段共聚物之殘餘部分可為小部分。例如，該(等)胺基或膦基官能化嵌段可形成「尾端」且基於嵌段共聚物之總分子量計可為等於或小於嵌段共聚物之約15重量%，或者等於或小於嵌段共聚物之約10重量%，或者等於或小於嵌段共聚物之約7.5重量%，或者等於或小於嵌段共聚物之約5重量%，或者等於或小於嵌段共聚物之約3重量%，或者等於或小於嵌段共聚物之約2重量%，或者等於或小於嵌段共聚物之約1重量%。此外，嵌段共聚物可主要由共軛二烯(諸如丁二烯及/或異戊二烯)構成。此外，憑藉包含小胺基或膦基官能化嵌段「尾端」，嵌段共聚物在季銨化後可形成可具有良好機械性質之薄膜或膜。

在其他態樣中，該胺基或膦基官能化嵌段共聚物可加以氫化使得含有二烯之聚合物片段經氫化。例如，胺基或膦基官能化嵌段可作為尾端來包括，及因此可達成等於或大於約50%或者等於或大於約70%之氫化水平。

本發明之官能化嵌段共聚物通常包含至少一個末端D嵌段及以下中之至少一者：(i) A嵌段；(ii) B嵌段；或(iii) A嵌段及B嵌段之混合物，其等可為內嵌段或外嵌段。在一些態樣中，該官能化嵌段共聚物可進一步包含一或更多個A嵌段及/或一或更多個內B嵌段。在一些態樣中，該官能化嵌段共聚物可進一步包含至少一個末端D嵌段與以下之組合：(i)一或更多個內及/或外A嵌段，其中各A嵌段可相同或不同及/或(ii)一或更多個內及/或外B嵌段，其中各B嵌段可相同或不同。

在一態樣中，該官能化嵌段共聚物之內及/或外A嵌段係大體上不含

官能基。另外，各個別A嵌段具有約1,000 g/mol至60,000 g/mol之數量平均分子量及具有等於或大於約20°C之工作溫度範圍上限。

構成個別A嵌段之單體之性質及組成可經選擇以便於提供滿足工作溫度要求且因此可描述為「玻璃狀」、「硬質」、「結晶」或至少「半結晶」之聚合物相。此等術語在整個說明書中可交換使用。將瞭解許多「硬質」聚合嵌段可不為完全結晶的及因此具有變化之結晶度(即，半結晶)。此可區別於不含有或具有可忽略量之結晶度之非晶型嵌段。

就玻璃狀聚合物而言，工作溫度範圍之上限通常受聚合物自玻璃樣行為轉化至液體樣行為之溫度限制。此溫度經常被稱為玻璃轉化溫度(T_g)。玻璃狀末端A嵌段之 T_g 可使用示差掃描熱析法(DSC)或動態機械分析(DMA)測定。就結晶及半結晶A嵌段而言，工作溫度範圍之上限係通常受嵌段之結晶部分之熔化溫度(T_m)限制。結晶或半結晶A嵌段之熔化溫度可使用DSC測定。

一般而言，末端A嵌段之高工作溫度係至少約20°C。在一些實例中，末端A嵌段之高工作溫度係至少約50°C。在其他實例中，末端A嵌段之高工作溫度係至少約90°C。

在特定實例中，各A嵌段係獨立地選自由以下組成之群：聚合之(i)乙烯單體；(ii)丙烯單體；(iii)具有視需要經一或更多個烷基取代之苯環之苯乙烯及 α -烷基苯乙烯單體；(iv) (甲基)丙烯酸酯單體；共軛二烯單體(其後續經氫化)(v)；及選自(i)至(v)之單體之混合物。

當A嵌段係乙烯之聚合物嵌段時，可適宜地經由如G.W. Coates等人，Angew. Chem., Int. Ed., 41, 2236-2257 (2002)之綜述文章中之參考文獻教示之Ziegler-Natta方法使乙烯聚合。此等乙烯嵌段可使用如美國專

利案第3,450,795號中教示之陰離子聚合技術來製備。此等乙烯嵌段之嵌段分子量通常係約1,000 g/mol至約60,000 g/mol。

當A嵌段係丙烯之聚合物嵌段時，此等聚合物嵌段可藉由如上文引用之G.W. Coates等人之綜述文章中之參考文獻教示之Ziegler-Natta方法來製備。此等聚丙烯嵌段之嵌段分子量通常係約1,000 g/mol至約60,000 g/mol。

當A嵌段係氫化聚二烯或共軛二烯之聚合物嵌段(諸如氫化聚丁二烯)時，此等聚合物嵌段可藉由(例如)如描述於美國專利案第3,670,054號及第4,107,236號中之任何合適之方法來製備。此等氫化聚二烯嵌段之嵌段分子量通常係介於約1,000 g/mol至約60,000 g/mol之間。在氫化之前，此等A嵌段之乙烯基含量通常係等於或小於約20%，或者等於或小於約15%，或者等於或小於約10%。較低乙烯基含量連同氫化一起導致「較硬」嵌段，藉此向併入該嵌段之嵌段共聚物提供機械強度。

A嵌段亦可為具有視需要經一或更多個烷基取代之苯環之苯乙烯或 α -烷基苯乙烯單體(諸如視需要經烷基取代之苯乙烯及 α -甲基苯乙烯，下文中統稱為(甲基)苯乙烯)之聚合物嵌段。此等(甲基)苯乙烯單體之可選烷基取代基通常可具有1至10個碳原子且可為直鏈或分支鏈。此等視需要經烷基取代之(甲基)苯乙烯單體之說明性非限制性實例包括未經取代之(甲基)苯乙烯單體或經烷基鄰位取代之(甲基)苯乙烯單體、經烷基對位取代之(甲基)苯乙烯單體及經二烷基鄰位、對位取代之(甲基)苯乙烯單體。適用於本發明中之視需要經烷基取代之(甲基)苯乙烯單體之其他非限制性實例包括未經取代之(甲基)苯乙烯、鄰甲基(甲基)苯乙烯、鄰乙基(甲基)苯乙烯、鄰正丙基(甲基)苯乙烯、鄰異丙基(甲基)苯乙烯、鄰正丁基(甲基)苯

乙烯、鄰異丁基(甲基)苯乙烯、鄰第二丁基(甲基)苯乙烯、鄰第三丁基(甲基)苯乙烯、鄰癸基(甲基)苯乙烯、鄰十二烷基(甲基)苯乙烯之異構物、對甲基(甲基)苯乙烯、對乙基(甲基)苯乙烯、對正丙基(甲基)苯乙烯、對異丙基(甲基)苯乙烯、對正丁基(甲基)苯乙烯、對異丁基(甲基)苯乙烯、對第二丁基(甲基)苯乙烯、對第三丁基(甲基)苯乙烯、對癸基(甲基)苯乙烯、對十二烷基(甲基)苯乙烯之異構物、鄰、對-二甲基(甲基)苯乙烯、鄰、對-二乙基(甲基)苯乙烯、鄰、對-二(正丙基)(甲基)苯乙烯、鄰、對-二(異丙基)(甲基)苯乙烯、鄰、對-二(正丁基)(甲基)苯乙烯、鄰、對-二(異丁基)(甲基)苯乙烯、鄰、對-二(第二丁基)(甲基)苯乙烯、鄰、對-二(第三丁基)(甲基)苯乙烯、鄰、對-二癸基(甲基)苯乙烯、鄰、對-雙十二烷基(甲基)苯乙烯之異構物及上文單體之混合物。其他(甲基)苯乙烯單體係未經取代或經單C₁-C₄烷基取代之(甲基)苯乙烯單體。

在特定實例中，此等A嵌段係其中苯環為視需要經烷基取代之苯乙烯單體之聚合物嵌段。此等視需要經烷基取代之苯乙烯單體之說明性非限制性實例包括特定言之未經取代之苯乙烯單體、經烷基鄰位取代之苯乙烯單體、經烷基對位取代之苯乙烯單體及經二烷基鄰位、對位取代之苯乙烯單體。其他視需要經烷基取代之苯乙烯單體包括未經取代之苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、鄰乙基苯乙烯、鄰正丙基苯乙烯、鄰異丙基苯乙烯、鄰正丁基苯乙烯、鄰異丁基苯乙烯、鄰第二丁基苯乙烯、鄰第三丁基苯乙烯、鄰癸基苯乙烯、鄰十二烷基苯乙烯之異構物、對甲基苯乙烯、對乙基苯乙烯、對正丙基苯乙烯、對異丙基苯乙烯、對正丁基苯乙烯、對異丁基苯乙烯、對第二丁基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、對癸基苯乙烯、對十二烷基苯乙烯、鄰、對-二甲基苯乙烯、鄰、對-二乙基苯乙烯、鄰、對-二(正丙基)苯

乙烯、鄰、對-二(異丙基)苯乙烯、鄰、對-二(正丁基)苯乙烯、鄰、對-二(異丁基)苯乙烯、鄰、對-二(第二丁基)苯乙烯、鄰、對-二(第三丁基)苯乙烯、鄰、對-二癸基苯乙烯、鄰、對-二十二烷基苯乙烯之異構物及上文單體之混合物。適用於本發明中之其他苯乙烯單體係未經取代或經單C₁-C₄烷基取代之苯乙烯單體。

當A嵌段係視需要經取代之(烷基)苯乙烯之聚合物嵌段時，此等聚合物嵌段亦可藉由如上文引用之G.W. Coates等人之綜述文章之參考文獻中教示之Ziegler-Natta方法來製備。此等(烷基)苯乙烯嵌段之嵌段分子量通常係介於約1,000 g/mol至約60,000 g/mol之間。在用以製造此等(烷基)苯乙烯嵌段之聚合方法中，可使用單體中之僅一者(例如，苯乙烯)，或可組合使用其兩者或更多者。當(烷基)苯乙烯單體中之兩者或更多者組合使用時，其等可以任何共聚形式(例如，無規)、以嵌段及錐形嵌段及類似物之形式共聚。共聚形式可受選擇條件(諸如單體之組合及向聚合系統添加單體之時間設定(例如，兩種或更多種單體之同時添加或以給定時間為間隔分別添加))影響。

A嵌段亦可為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(下文中統稱為(甲基)丙烯酸酯)之聚合物嵌段。此等聚合物嵌段可根據(例如)美國專利案第6,767,976號中揭示之方法來製備。合適之(甲基)丙烯酸酯之特定非限制性實例包括一級醇及(甲基)丙烯酸之酯，諸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯；二級醇及(甲基)丙烯酸之酯，諸如(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸環己酯及(甲基)丙烯酸異

冰片酯；及三級醇及(甲基)丙烯酸之酯，諸如(甲基)丙烯酸第三丁酯。若需要，其他陰離子可聚合單體中之一或更多者可連同(甲基)丙烯酸酯用於本發明中作為原材料。此外，可使用在分子中具有兩個或更多個甲基丙烯酸或丙烯酸結構(諸如(甲基)丙烯酸酯結構)之多官能陰離子可聚合單體，例如，乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

在用以製造(甲基)丙烯酸酯聚合物嵌段之聚合方法中，可使用單體中之僅一者(例如，(甲基)丙烯酸酯)，或可組合使用其兩者或更多者。當該等單體中之兩者或更多者組合使用時，選自無規嵌段、錐形嵌段及類似物之任何共聚形式係合適的。該等共聚形式可受選擇條件(諸如單體之組合及向聚合系統添加單體之時間設定(例如，兩種或更多種單體之同時添加，或以給定時間為間隔分別添加))影響。

在一些態樣中，各A嵌段係(甲基)苯乙烯及/或視需要經C₁-C₄烷基取代之(甲基)苯乙烯之均聚物或共聚物。在其他態樣中，各A嵌段係苯乙烯及/或視需要經C₁-C₄烷基取代之苯乙烯之均聚物或共聚物。

官能化嵌段共聚物之個別A嵌段可相同或不同。當官能化嵌段共聚物之A嵌段不同時，此等差異可在於個別嵌段之數量平均分子量。另外或者，此等差異可在於構成個別A嵌段之單體之性質或組成。個別A嵌段可在構成該等個別A嵌段中之各者之單體之性質及組成上可類似，但不一定相同。

在一態樣中，該官能化嵌段共聚物之內及/或外嵌段B亦係大體上不含官能基。另外，此等嵌段B中之各者可具有約1,000 g/mol至1,000,000 g/mol或者1,000 g/mol至600,000 g/mol，或者1,000 g/mol至500,000

g/mol之數量平均分子量，且可具有等於或小於約20℃之玻璃轉化溫度(T_g)。在一些實例中，該官能化嵌段共聚物之嵌段B具有等於或小於約10℃之玻璃轉化溫度(T_g)。在其他實例中，該官能化嵌段共聚物之可選內嵌段B具有等於或小於約0℃之玻璃轉化溫度(T_g)。

構成個別嵌段B之單體之性質及組成可經選擇使得經聚合之單體提供滿足玻璃溫度要求且因此可描述為「非晶型」、「軟質」或「橡膠狀」之相。此等術語在整個說明書中可交換使用。應瞭解「非晶型」嵌段不含有或含有可忽略量之結晶度。

在一態樣中，各嵌段B係獨立地選自由以下組成之群：聚合之(i)乙烯單體；(ii) C_3 - C_8 α -烯烴單體；(iii)異丁烯單體；(iv)共軛二烯單體；(v) (甲基)丙烯酸酯單體；(vi)矽聚合物；及(vii)選自(i)至(v)之單體之混合物，其中含有聚合之共軛二烯單體之片段係視需要經氫化。

當B嵌段係乙烯之聚合物嵌段時，其可用於經由如上文引用之G.W. Coates等人之綜述文章之參考文獻中教示之Ziegler-Natta方法使乙烯聚合。該等乙烯嵌段可使用如美國專利案第3,450,795號中描述之陰離子聚合技術來製備。此等乙烯嵌段之嵌段分子量通常係介於約1,000 g/mol至約1,000,000 g/mol之間。

當B嵌段係 C_3 - C_8 α -烯烴或異丁烯之聚合物時，此等聚合物嵌段亦可藉由如上文引用之G.W. Coates等人之綜述文章之參考文獻中描述之Ziegler-Natta方法來製備。該等 α -烯烴可為丙烯、丁烯、己烯或辛烯，或者丙烯。此等 α -烯烴嵌段之嵌段分子量通常係介於約1,000 g/mol至約1,000,000 g/mol之間。

B嵌段亦可為視需要氫化之共軛二烯之聚合物嵌段。合適之共軛二烯

包括(但不限於)丁二烯、異戊二烯及類似物、及1,3-環戊二烯單體諸如1,3-環己二烯、1,3-環庚二烯及1,3-環辛二烯。在一態樣中，該B嵌段係1,3-環己二烯之聚合物。在胺基或膦基官能基或其他官能基在各種嵌段(更具體言之，本文於下文中指定之嵌段)共聚後引入之事件中，當使用共軛二烯單體時，B嵌段可經氫化，因為非氫化聚合共軛二烯嵌段易經鹵化。然而，官能化嵌段共聚物沿如本文討論之單體途徑之製法無需預防行為，因為D嵌段係形成自胺基或膦基官能化單體而非後聚合反應。因此，包含使用共軛二烯單體製得之一或更多個B嵌段之非鹵化前驅嵌段共聚物可在官能化前視需要經氫化。當B嵌段係共軛非環二烯(諸如丁二烯或其混合物)之視需要氫化之聚合物嵌段時，此等嵌段在氫化前可具有約20 mol%至約80 mol%之乙烯基含量。

B嵌段亦可為(甲基)丙烯酸酯之聚合物嵌段。此等聚合物嵌段可根據美國專利案第6,767,976號中揭示之方法製造。合適之(甲基)丙烯酸酯之特定實例包括(但不限於)一級醇及(甲基)丙烯酸之酯，諸如(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯；二級醇及(甲基)丙烯酸之酯，諸如(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸環己酯及(甲基)丙烯酸異冰片酯；及三級醇及(甲基)丙烯酸之酯，諸如(甲基)丙烯酸第三丁酯。其他陰離子可聚合單體中之一或更多者可連同(甲基)丙烯酸酯一起用於本發明中作為原材料。此外，可使用分子中具有兩個或更多個甲基丙烯酸或丙烯酸結構(諸如(甲基)丙烯酸酯結構)之多官能陰離子可聚合單體，例如，乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯及三

經甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

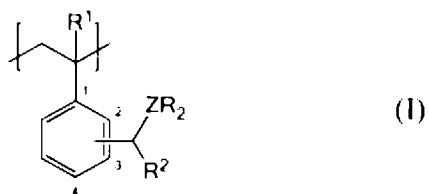
另外，B嵌段可為矽橡膠片段之聚合物嵌段(即，具有 $-\text{[Si(R')}_2\text{-O]}$ -重複單元之有機聚矽氧烷之嵌段，其中R'表示有機基團，例如，烷基、環烷基或芳基)。

該等B嵌段亦可含有等於或小於約15 mol%之其他陰離子可聚合單體，諸如針對A嵌段提及之單體。在一些實例中，該等B嵌段可含有等於或小於約10 mol%，或者等於或小於約5 mol%，又或者等於或小於約2 mol%之其他單體。然而，在一些實例中，該等B嵌段將不含有其他單體。

在一些特定實例中，各嵌段B係丁二烯及/或異戊二烯之視需要氫化之均聚物或共聚物。

當多個B嵌段係存在於官能化嵌段共聚物中時，此等嵌段可相同或不同。個別B嵌段間之差異可在於數量平均分子量或構成該等個別B嵌段之單體之性質或組成。其中多個B嵌段係存在之情況下，個別B嵌段可在構成該等個別B嵌段中之各者之單體之性質及組成上類似，但不一定相同。

本發明之官能化嵌段共聚物具有至少一個末端嵌段D嵌段，其具有約1,000 g/mol至約100,000 g/mol之數量平均分子量及其含有平均至少一種式(I)胺基或膦基官能化聚合物單元



或相應鎘鹽。

部分 $-\text{CHR}^2\text{-ZR}_2$ 或相應鎘鹽部分可於任何位置鍵聯至式(I)中之苯環。因此，部分 $-\text{CHR}^2\text{-ZR}_2$ 或相應鎘鹽部分可連接至式(I)中之苯環之2-位

置(鄰)、3-位置(間)或4-位置(對)。為易於獲取及合成前驅嵌段共聚物或單體，可將該部分連接至3-或4-位置。在上式(I)中，Z表示氮或磷。

式(I)中之 R^1 表示氫或烷基。 R^1 之位置中之烷基可具有1至6個碳原子及可為直鏈或分支鏈的。 R^1 之說明性烷基包括(但不限於)甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基及類似物。在一態樣中， R^1 係氫或甲基。

式(I)中之 R^2 表示氫或第三烷基。 R^2 之位置中之第三烷基可具有4至10個碳原子及除於1-位置中之分支外，可為直鏈或分支鏈的。 R^2 之說明性第三烷基包括第三丁基、1,1-二甲基-丙基、1,1-二甲基-丁基、1,1,2-三甲基-丙基、1-乙基、1-甲基-丙基及類似物。在一態樣中， R^2 係氫或第三丁基。

於式(I)之部分-ZR₂中由R表示之基團可相同或不同及各R獨立地表示烷基或苯基，其進一步視需要經部分-(A¹-NR^a)_xR^b或-(A¹-OR^a)_xR^b取代。因此，一個或兩個R可為氫，或一個R可為氫而另一個R係視需要經取代之烷基。或者，一個或兩個R基團可為相同或不同未經取代之烷基或苯基，或一個R係未經取代之烷基或苯基而另一個R係經取代之烷基或苯基。在替代實例中，兩個R均表示相同或不同之經取代之烷基。在一些態樣中，該等R基團中之至少一者係不同於氫。在其他態樣中，該等基團R中之兩者均不同於氫。

烷基或苯基R基團可經芳基取代。鍵聯至氮或磷之經芳基取代之烷基或苯基R基團之說明性非限制性實例可包括烷基苯，諸如苄基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基或戊基苯。該等芳基本身可經烷基、烯基或乙烯基取代。

R之位置中之未經取代之烷基可具有1至10個碳原子且可為直鏈或分支鏈的。R之未經取代之烷基之說明性非限制性實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基及戊基之異構物、己基之異構物、庚基之異構物、辛基之異構物、壬基之異構物及癸基之異構物。在一些特定實例中，式(I)之部分-ZR₂中之至少一個R係未經取代之C₁-C₆-烷基。在其他態樣中，式(I)之部分-ZR₂中之各R獨立地係未經取代之C₁-C₆-烷基。

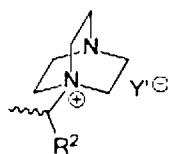
當式(I)之部分-ZR₂中之R表示經部分-(A¹-NR^a)_xR^b或-(A¹-OR^a)_xR^b取代之烷基或苯基時，此R通常係直鏈的，具有2至4個碳原子及視需要攜載一或更多個其他甲基及/或乙基。因此，經取代之烷基之說明性非限制性實例包括諸如以下之部分：經取代之1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丁基、1,3-伸丁基、2,3-伸丁基、1,4-伸丁基、2,3-伸戊基、2,4-伸戊基、2,4-伸戊基、3-甲基-2,4-伸戊基及類似物。在一些特定態樣中，由R表示之此等視需要經取代之烷基或苯基係1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基或1,4-伸丁基。取代基-(A¹-NR^a)_xR^b或-(A¹-OR^a)_xR^b之變量x表示整數1、2或3，或者1或2。

取代基-(A¹-NR^a)_xR^b或-(A¹-OR^a)_xR^b之A¹表示視需要經一或更多個甲基及/或乙基取代之直鏈伸烷基。由A¹表示之該等直鏈伸烷基通常具有2至4個碳原子。因此，由A¹表示之說明性視需要經甲基-及/或乙基-取代之伸烷基包括諸如(但不限於)以下之部分：經取代之1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丁基、1,3-伸丁基、2,3-伸丁基、1,4-伸丁基、2,3-伸戊基、2,4-伸戊基、2,4-伸戊基、3-甲基-2,4-伸戊基及類似物。在一些態樣中，由A¹表示之視需要經甲基-及/或乙基-取代之伸烷基係1,2-伸

乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基或1,4-伸丁基。

由取代基 $-(A^1-NR^a)_xR^b$ 或 $-(A^1-OR^a)_xR^b$ 之 R^a 及 R^b 表示之基團可相同或不同及 R^a 及 R^b 中之各者獨立地表示氫或烷基。即，若 x 具有2或3之值，則由 R^a 表示之基團可相同或不同及各 R^a 獨立地表示氫或烷基。 R^a 及 R^b 之位置中之烷基可具有1至6個碳原子及可為直鏈或分支鏈的。 R^a 及 R^b 之烷基之說明性非限制性實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基及類似物。在一些態樣中， R^a 及 R^b 表示氫或 C_1 - C_6 -烷基。在其他態樣中， R^a 及 R^b 中之各者獨立地表示 C_1 - C_6 -烷基。

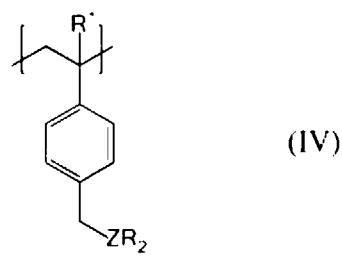
在其他態樣中，式(I)之部分 $-ZR_2$ 中之兩個 R 連同其等鍵聯之 Z 一起形成由 Z 、碳環成員及視需要一或更多個選自氮及氧之其他雜原子環成員構成之視需要經取代之環。由 Z 及兩個 R 形成之環可具有3至14個環成員，可為單環或多環的，及可為飽和、部分不飽和或芳族的。視需要，此等環係經如一般而言上文提及及特定言之用於 R^a 之一或更多個烷基取代。由 Z 及兩個 R 形成之環之說明性非限制性實例包括諸如以下之部分：吡咯啉、哌啉、哌嗪、1-氮雜雙環[2,2,2]壬烷、1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷(DABCO)、嗎啉、吡咯、吡啶、咪啶、吡啶、噻嗪、嘧啶、吡嗪、吡啶、異吡啶、吡啶、嘌呤、嘧啶、吩噻嗪、氮呋、含有相應磷之環及類似物。一般技術者將知曉如上文中提及之系統(諸如DABCO及類似物)中之氮攜載三個取代基。更具體言之，當 $-ZR_2$ 表示DABCO時，式(I)中之苯環攜載基團



其中 $\sim$ 表示對苯環之連接及 Y'^- 表示陰離子等效物。此類型之各自聚

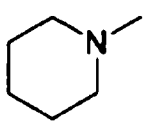
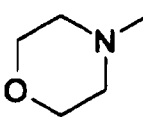
合物單元落於提及之相應鎘鹽之領域內。

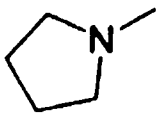
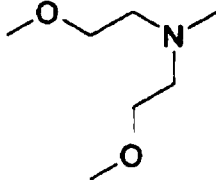
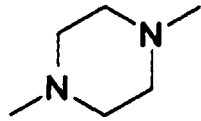
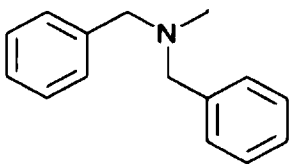
在一態樣中，該D嵌段具有由聚合之對乙烯基苄基胺基(對乙烯基苄基胺基)衍生物或乙烯基苄基膦基(對乙烯基苄基膦基)衍生物構成之聚合物單元。此嵌段可使用對乙烯基苄基胺基衍生物單體或對乙烯基苄基膦基單體經由單體途徑經由順序聚合及/或偶合反應或其他聚合反應形成。因此，參考式(I)胺基官能化聚合物單元，R2係氫，及胺基部分係連接至4-位置。因此，胺基官能化聚合物單元可具有下式(IV)之對苄基結構：



其中-ZR₂係如上文描述定義。

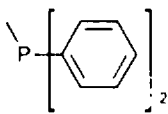
另外，對乙烯基苄基胺基(p-VBA)衍生物之胺基之特定實例包括至少下列：

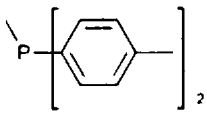
胺基部分	形成之乙烯基苄基胺基衍生物
	對乙烯基苄基哌啶(p-VBP)
	對乙烯基苄基嗎啉(p-VBM)
	對乙烯基苄基二甲基胺(p-VBDMA)

	對乙基苄基吡咯啉(p-VBPyr)
	對乙基苄基-雙-(2-甲氧基乙基)胺 (p-VBDEM)
	對乙基苄基哌嗪(p-VBMPip)
	對二苄基乙基苄基胺(p-DBVBA)

本文發現在D嵌段中採用對乙基苄基胺基衍生物可具有抑制Hoffman消去反應之有利影響。Hoffmann消去(亦稱為徹底甲基化)係其中季胺係經反應以產生第三胺及烯烴之方法。

另外，對乙基苄基膦基(p-VBPh)衍生物之膦基之特定實例包括至少以下：

膦基部分	形成之乙基苄基膦基衍生物
	1- 二 苯 基 膦 基 甲 基 -4- 乙 烯 基 苯 (VBMDPP)

	1-雙(對甲苯基)膦基甲基-4-乙炔基苯 (VMBPT)
---	---------------------------------

在一些態樣中，除官能化單體外，該D嵌段亦可包括(i)衍生自苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(ii)衍生自具有經一級烷基取代之苯環之苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(iii)衍生自 α -烷基苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(iv)衍生自具有經一級烷基取代之苯環之 α -烷基苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；或(v) (i)至(iv)之組合。

在一些態樣中，除式(I)聚合物單元或相應鎘鹽外，該D嵌段之片段亦可具有可為A嵌段中指定之聚合物單元之片段，例如聚合之(i)乙烯單體；(ii)丙烯單體；(iii)具有視需要經一或更多個烷基取代之苯環之苯乙烯及 α -烷基苯乙烯單體；(iv) (甲基)丙烯酸酯單體；或(v)選自(i)至(iv)之單體之混合物。因此，式(I)聚合物單元或相應鎘鹽可為無規、錐形或以受控方式分佈之其他聚合物片段。

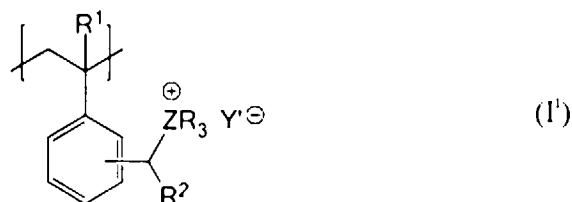
在特定態樣中，除式(I)聚合物單元或相應鎘鹽外，該D嵌段亦可包括衍生自其中苯環係經一級烷基(即， $-\text{CH}_2-\text{R}^2$)取代之(烷基)苯乙烯或(烷基)苯乙烯之片段。因此，各D嵌段可包括選自以下之單元：(i)衍生自苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(ii)衍生自具有經一級烷基取代之苯環之苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(iii)衍生自 α -烷基苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(iv)衍生自具有經一級烷基取代之苯環之 α -烷基苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；或(v) (i)至(iv)之組合。

在一些態樣中，可與上文提及之D嵌段之(烷基)苯乙烯單元共聚合之共單體不受特定限制。在A嵌段及B嵌段之內文中提及之單體之基本上所

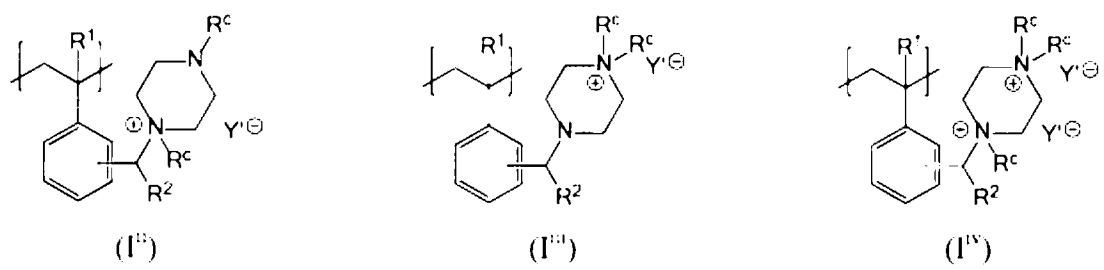
有係適用於與D嵌段合併。當該等單體中之兩者或更多者係組合使用時，可利用選自無規、嵌段、錐形嵌段、受控分佈嵌段及類似共聚形式之任何共聚形式。例如，該等D嵌段可包括具有受控分佈之共單體之共軛二烯嵌段之片段及其部分、選擇性或完全氫化相對物，諸如揭示於美國專利案第7,169,848號中。

因此，在一些態樣中，該D嵌段可為式(I)聚合物單元或相應鎩鹽連同苯乙烯或 α -烷基苯乙烯(或其他聚合物單元)之聚合物單元之混合嵌段。因此，如本文將進一步描述，此允許進一步控制D嵌段內之官能化聚合物單元之程度。因此，於D嵌段內，存在未經官能化之苯乙烯單體及彼等經如上文描述之胺基或膦基官能化者。

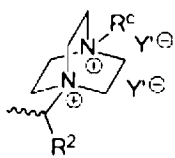
因此，在一些態樣中，可將胺基或膦基季銨化以形成官能化聚合物單元之相應鎩鹽，更通常，可藉由式(I')表示



其中 R^1 、 R^2 、R及 Y^- 具有上文提及之含義。在其他態樣中，在其中基團R表示經部分 $-(A^1-NR^a)_xR^b$ 取代之烷基或苯基之情況下， $-(A^1-NR^a)_xR^b$ 取代基之氮中之一或更多者可經季銨化以形成官能化聚合物單元之相應鎩鹽。同樣地，當該等基團R連同其等鍵聯之Z原子形成含有除Z外之氮環成員之雜環性環系統時，此等其他氮環成員可經季銨化。例如，當 $-ZR_2$ 表示視需要經取代之哌嗪環時，相應鎩鹽可具有由式(Iⁱⁱ)至(I^{iv})中之任何一者表示之結構：

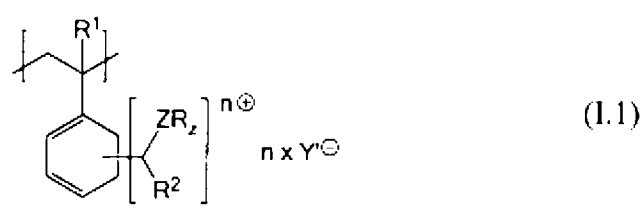


其中Y'具有上文提及之含義及各R^c獨立地係氫或針對R^a一般及特定提及之烷基。同樣地，當基團R連同其等鍵聯之Z原子一起形成DABCO環系統時，相應鎬鹽之式(I)中之苯環之取代基亦可具有下列結構中之一者：



此外，在其中胺包括烷基或形成包括混合氧及氮成員之環系統之情況下，氮基團中之一或更多者可經季鉍化。

因此，官能化聚合物單元之相應鎬鹽一般可藉由式(I.1)表示



其中指數z係2或3，n係存在於-ZR₂或-ZR₃⁺子結構中之季鉍化氮或磷原子之總數，及Y'具有上文提及之含義。

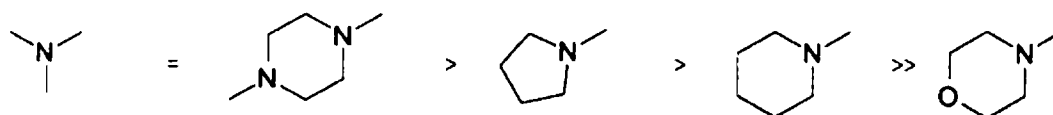
自上文已知存在於D嵌段中之官能基之數量係由對應於式(I)之官能化聚合物單元之平均數量乘以存在於-ZR₂或-ZR₃⁺子結構中之氮原子之總數決定。當官能化嵌段共聚物係以鎬鹽之形式時，等於或大於約5%，或者等於或大於約10%或者等於或大於約15%，或者等於或小於約100%之官能基係以鎬鹽之形式。

提供鎬鹽之陰離子等效物Y'-之陰離子不受特定限制。一般而言，該

陰離子可為無機酸或有機酸之任何單鹼性或多鹼性陰離子。陰離子之說明性非限制性實例包括(例如)鹵化物，特定言之氯化物、溴化物及碘化物；羥基(OH^-)；硫酸根(SO_4^{2-})；硫酸氫根(HSO_4^-)；硝酸根(NO_3^-)；磷酸根(PO_4^{3-})；磷酸氫根(HPO_4^{2-})；磷酸二氫根(H_2PO_4^-)；碳酸根(CO_3^{2-})；碳酸氫根(HCO_3^-)；硼酸根(H_4BO_4^-)及類似物；有機磺酸根，諸如甲磺酸根($\text{CH}_3\text{-SO}_3^-$)、三氟甲磺酸根($\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$)、甲苯磺酸根($4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$)、苯磺酸根($\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^-$)及類似物；有機羧酸根，諸如醋酸根($\text{CH}_3\text{-CO}_2^-$)、氯醋酸根($\text{CH}_2\text{Cl-CO}_2^-$)、二氯醋酸根($\text{CHCl}_2\text{-CO}_2^-$)、三氯醋酸根($\text{CF}_3\text{-CO}_2^-$)、草酸根($(\text{CO}_2)_2^{2-}$)、丙酸根($\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}_2^-$)、丙二酸根($(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2^{2-}$)、丁酸根($\text{C}_3\text{H}_7\text{-CO}_2^-$)、琥珀酸根($[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]^{2-}$)、苯甲酸根($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2^-$)、鄰苯二甲酸根($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2^{2-}$)、雙(三甲基甲矽烷基)醯亞胺($[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}^-$)、雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺($[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$)及類似物。

例示性季銨化劑包括(但不限於)烷基化試劑，諸如(例如)溴丁烷、溴甲苯及溴新戊烷。可適當採用各種烷基化試劑，諸如(例如及不限於)鹵代烷、碘甲烷、溴甲烷、氯甲烷及對甲苯磺酸甲酯及類似物。

已發現各種胺衍生物相對於季銨化之反應性可變化。例如，相對於採用溴甲苯，該等胺可具有下列反應性順序：



因為此係說明性的，所以使用其他胺或其他鹵化物及試劑可導致反應性之其他順序。

一般而言，官能化末端嵌段(即，D嵌段)包含平均至少一種式(I)官能化聚合物單元或相應鎊鹽。然而，因為存在於官能化嵌段共聚物中之官能

基之量對材料之陰離子交換能力具有直接影響，所以D嵌段之等於或大於約5%聚合物單元可為式(I)聚合物單元或相應鎔鹽。在此等實例中，D嵌段之等於或大於約10%，或者等於或大於約15%，或者等於或大於約20%，或者等於或大於約25%，或者等於或大於約30%之聚合物單元係式(I)聚合物單元或相應鎔鹽。

在一些態樣中，D嵌段之100%之聚合物單元係式(I)聚合物單元或鎔鹽。在其他態樣中，D嵌段之平均等於或小於約98%，或者等於或小於約95%，或者等於或小於約90%，或者等於或小於約85%之聚合物單元係式(I)聚合物單元或相應鎔鹽。

因此，在一些態樣中，D嵌段之平均約10%至約100%，或者約15%至約100%，或者約20%至約100%，或者約25%至約100%，或或者約30%至約100%之聚合物單元係式(I)聚合物單元或相應鎔鹽。在其他態樣中，D嵌段之平均約10%至約98%，或者約15%至約98%，或者約20%至約98%，或者約25%至約98%，或者約30%至約98%之聚合物單元係式(I)聚合物單元或相應鎔鹽。在一些態樣中，D嵌段之平均約10%至約95%，或者約15%至約95%，或者約20%至約95%，或者約25%至約95%，或者約30%至約95%之聚合物單元係式(I)聚合物單元或相應鎔鹽。在其他態樣中，D嵌段之平均約10%至約90%，或者約15%至約90%，或者約20%至約90%，或者約25%至約90%，或者約30%至約90%之聚合物單元係式(I)聚合物單元或相應鎔鹽。在又其他態樣中，D嵌段之平均約10%至約85%，或者約15%至約85%，或者約20%至約85%，或者約25%至約85%，或者約30%至約85%之聚合物單元係式(I)聚合物單元或相應鎔鹽。

當多個D嵌段存在於官能化嵌段共聚物中時，該等個別D嵌段可相同

或不同。多個D嵌段間之差異可在於以下之一或更多者：(i)數量平均分子量；(ii)式(I)官能化嵌段共聚物單元及相應鎂鹽之數量；(iii)共聚合之單體之存在或缺乏；(iv)在存在之情況下，此等共聚合之單體之數量及性質；或(v) (i)至(iv)之組合。

在一些態樣中，當D嵌段係衍生自上文提及之(烷基)苯乙烯之共聚物時，該等(烷基)苯乙烯聚合物單元可構成平均至少約10%之共聚合之聚合物嵌段單元。此(等)共聚合之嵌段D之(烷基)苯乙烯聚合物單元可構成平均等於或大於約15%，或者等於或大於約20%，或者等於或大於約25%或等於或大於約或者30%之共聚合之聚合物嵌段單元。此外，此(等)共聚合之嵌段D之上文提及之(烷基)苯乙烯構成平均等於或小於約80%，或者等於或小於約75%，或者等於或小於約70%之共聚合之聚合物嵌段單元。

因此，在一些其中嵌段D係衍生自上文提及之(烷基)苯乙烯之共聚物之態樣中，該等(烷基)苯乙烯聚合物單元可構成平均約10%至約80%，或者約15%至約80%，或者約20%至約80%，或者約25%至約80%，或者約30%至約80%之共聚合之聚合物嵌段單元。在其他其中嵌段D係衍生自上文提及之(烷基)苯乙烯之共聚物之態樣中，該等(烷基)苯乙烯聚合物單元可構成平均約10%至約75%，或者約15%至約75%，或者約20%至約75%，或者約25%至約75%，或者約30%至約75%之共聚合之聚合物嵌段單元。在其他其中嵌段D係衍生自上文提及之(烷基)苯乙烯之共聚物之態樣中，該等(烷基)苯乙烯聚合物單元可構成平均約10%至約70%，或者約15%至約70%，或者約20%至約70%，或者約25%至約70%，或者約30%至約70%之共聚合之聚合物嵌段單元。

官能化嵌段共聚物之A、D及可選B嵌段可以各種構形配置，只要此

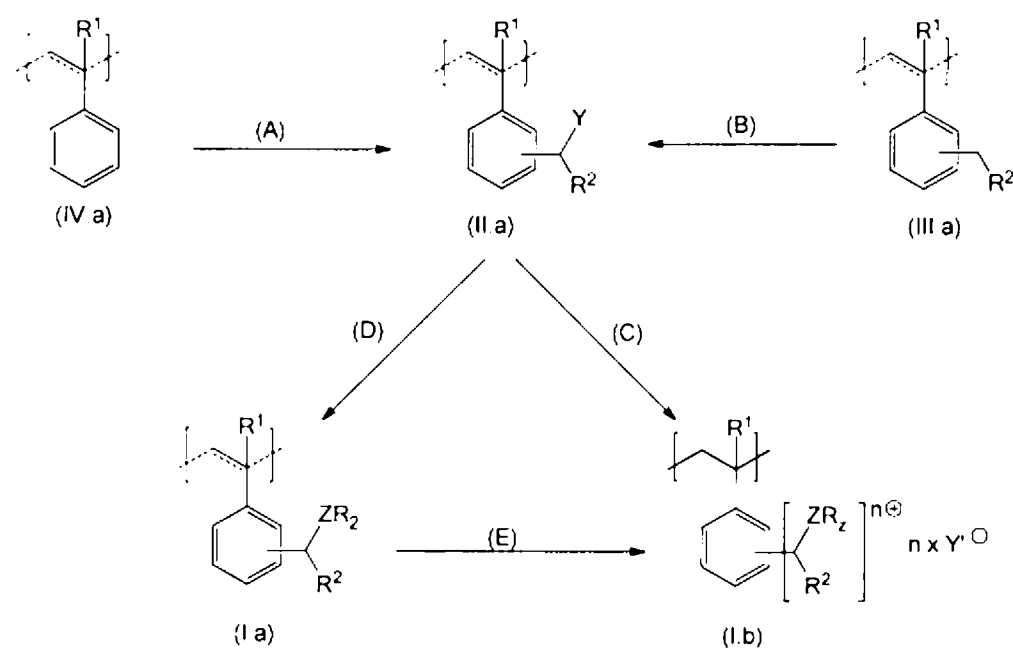
等構形之末端嵌段中之至少一者或所有係D嵌段。一或更多個A嵌段或B嵌段可為外嵌段或內嵌段。除末端D嵌段外，該等官能化嵌段共聚物亦包含其他嵌段A或嵌段B中之至少一者。在特定態樣中，該等官能化嵌段共聚物具有一般構形D-A、D-A-D、D-A-D-A-D、 $(D-A-D)_nX$ 、 $(D-A)_nX$ 、D-B-A-B-D、D-A-B-A-D、 $(D-B-A)_nX$ 、 $(D-A-B)_nX$ 、D-B、D-B-D、D-B-D-B-D、 $(D-B-D)_nX$ 或 $(D-B)_nX$ 或其混合物，其中n係2至約30之整數，及X係偶合劑殘基，及其中複數個A嵌段、B嵌段或D嵌段係相同或不同。此外在其中希望具有直鏈嵌段共聚物之情況下，n係整數2。然而，事實上，當直鏈嵌段共聚物欲為直鏈時，將存在一定程度之分支鏈，因此n平均將係2至3。當欲為非直鏈嵌段共聚物時，整數n將係3或以上，及當呈星形時，整數n將遠大於3。

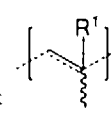
在一態樣中，該等官能化嵌段共聚物具有一般構形D-B、 $(D-B)_nX$ 、D-B-D、 $(D-B-D)_nX$ 或其混合物，其中n係2至約30之整數，及X係偶合劑殘基，及其中複數個A嵌段、B嵌段或D嵌段係相同或不同。

在一態樣中，該等官能化嵌段共聚物具有一般構形D-A、 $(D-A)_nX$ 、D-A-D、 $(D-A-D)_nX$ 或其混合物，其中n係2至約30之整數，及X係偶合劑殘基，及其中複數個A嵌段、B嵌段或D嵌段係相同或不同。

如本文揭示之官能化嵌段共聚物可使用任何合適之方法來製備。製備用於嵌段共聚物之D嵌段之例示性途徑包括(1)製備非官能化前驅嵌段(然後經鹵化)，或者，(2)以鹵化嵌段共聚物起始，其然後經胺或膦官能基置換；及或者，(3)單體途徑，其中胺基或膦基官能化單體係經聚合以形成嵌段。A嵌段及/或B嵌段亦可根據先前描述之構形以可選偶合反應在D嵌段之前或D嵌段之後順序製備。

官能化嵌段共聚物可以如下列方案中示意性說明之各種方式製造：

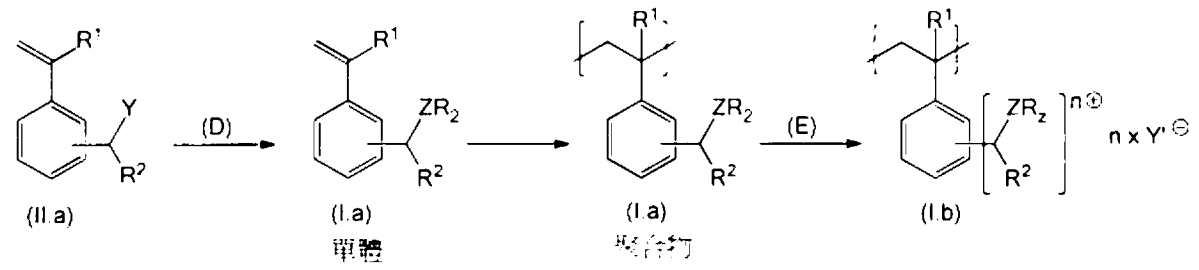


前述式(II.a)、(III.a)、(IV.a)、(I.a)及(I.b)中之 R^1 、 R^2 、Z、R、 Y'^- 、z及n具有前述中一般及特定討論之含義。式(II.a)中之Y表示鹵素，特定言之氯或溴。式(II.a)、(III.a)、(IV.a)及(I.a)中之子結構  意欲指示各自轉化之初始材料及產物可為單體或可分別為前驅嵌段共聚物(式(III.a)及(IV.a))之聚合物單元、鹵化嵌段共聚物(式(II.a))之聚合物單元或官能化嵌段共聚物(式(I.a))之聚合物單元。便利地，嵌段共聚可在轉化(A)、(B)或(E)中之任何一者之前進行。

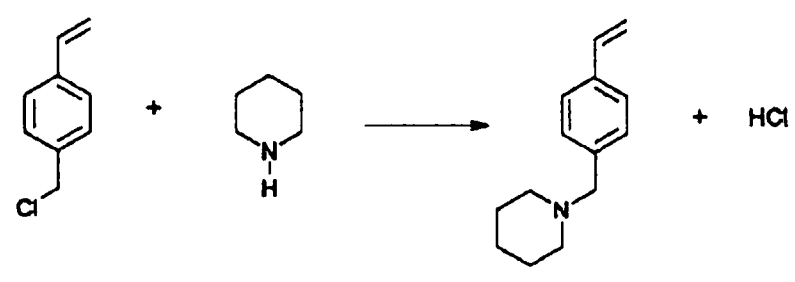
一般技術者將知曉沿途徑(C)自式(II.a)至式(I.b)之直接轉化要求式(II.a)表示鹵化嵌段共聚物之單元。

相比之下，可進行沿途徑(D)及(E)經由式(I.a)自式(II.a)至式(I.b)之間接轉化，使得由式(II.a)表示之初始材料及由式(I.a)表示之產物係單體的，使單體(I.a)接著嵌段共聚以產生亦由式(I.a)表示之官能化嵌段共聚物，及使由式(I.a)表示之官能化嵌段共聚物接著季銨化以產生由式(I.b)表

示之官能化嵌段共聚物。各自方法係示意性說明於下列方案中。



胺官能化單體之製法之例示性說明係如下顯示：



如上文顯示，對乙烯基苄基氯(p-VBC)可與胺反應以形成p-VBP及HCl副產物。儘管氯化物係與p-VBC一起採用，但將瞭解其他氯化物亦可使用。此外，可採用如本文描述之其他胺以形成官能化單體。

或者，及如先前描述，可使用如由式(II.a)表示之鹵化單體作為初始材料。在彼等情況下，將該單體溶解或分散於溶劑或溶劑混合物中以供式(V.b)胺處理。合適之溶劑包括上文提及之質子性或非質子性極性溶劑及非極性溶劑(諸如視需要鹵化烴)。

如例如使用由式(I.a)表示之單體之官能化嵌段共聚物之聚合可藉由習知用於苯乙烯嵌段共聚物之嵌段共聚之嵌段共聚方法製備。

便利地，各自嵌段共聚物係經由其中合適之單體係在溶液中在鋰引發劑之存在下經聚合之陰離子聚合方法進行嵌段共聚。作為聚合媒劑使用之溶劑可為以下之任何烴：不與形成聚合物之活性陰離子鏈末端反應；係在市售聚合單元中易於處理；及為產物聚合物提供適當之溶解度特性。例如，通常缺乏可離子化氫原子的非極性脂族烴是特別合適之溶劑。常用的

是環烷烴，諸如環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷，其等均係相對非極性的。其他合適之溶劑可經選擇以在一組給定方法條件下有效進行，及聚合溫度係需考慮之因素中之一者。

用於製備各自嵌段共聚物之初始材料包括初始單體，特定言之彼等用以形成A嵌段、B嵌段或D嵌段者。然而，在一些態樣中，開始聚合之初始單體可為彼等用於A嵌段或D嵌段者。用於陰離子共聚之其他初始材料包括一或更多種聚合引發劑。合適之引發劑包括(例如)烷基鋰化合物，諸如第二丁基鋰、正丁基鋰、第三丁基鋰、戊基鋰及類似物及其他有機鋰化合物，包括二-引發劑，諸如間二異丙烯基苯之二-第二丁基鋰加合物。其他合適之二-引發劑係揭示於美國專利案第6,492,469號中。在各種聚合引發劑中，可利用第二丁基鋰。引發劑可以基於每個所需聚合物鏈中之一個引發劑分子計算之量用於聚合混合物(包括單體及溶劑)中。鋰引發劑方法係描述(例如)於美國專利案第4,039,593號及Re. 27,145中。

製備各自嵌段共聚物之聚合條件係通常類似於彼等一般而言用於陰離子聚合者。在本發明中，聚合可在約-30°C至約150°C，或者約10°C至約100°C，或者約30°C至約90°C之溫度下進行。在一些態樣中，官能化單體之聚合及與其他單體及嵌段之共聚可在室溫下進行，或者在約15°C至約70°C，或者約20°C至約60°C，或者約25°C至約50°C或此等上文提及之溫度之組合或此等範圍內之個別溫度下進行。該聚合可在惰性氣氛(諸如氮)中進行及亦可在於約0.5至約10 bar之範圍內之壓力下完成。此共聚通常需要小於約12小時，及可在約5分鐘至約5小時內完成，取決於溫度、單體組分之濃度及聚合物或聚合物嵌段之所需分子量。當該等單體中之兩者或更多者組合使用時，可利用選自無規、嵌段、錐形嵌段、受控分佈嵌段及

類似物共聚形式之任何共聚形式。

本文揭示之官能化嵌段共聚物可藉由順序聚合製備。單獨使用順序聚合可通常導致直鏈聚合物。然而，亦可採用偶合步驟。例如初始嵌段共聚物可藉由順序聚合形成，及然後可添加偶合劑以形成最終經偶合嵌段共聚物。

各種偶合劑可用於製備本發明之經偶合嵌段共聚物。此等包括(例如及不限於)二鹵代烷、鹵化矽、矽氧烷、多官能環氧化物、矽石化合物、一元醇與羧酸反應生成之酯(例如，苯甲酸甲酯及己二酸二甲酯)及環氧化油。星形聚合物係如(例如)美國專利案第3,985,830、4,391,949及4,444,953號及CA專利案第716,645號中揭示以聚烯基偶合劑來製備。合適之聚烯基偶合劑包括(但不限於)二乙烯基苯及間二乙烯基苯。特定實例包括四烷氧基矽烷，諸如四甲氧基矽烷(TMOS)及四乙氧基矽烷(TEOS)；三烷氧基矽烷，諸如甲基三甲氧基矽烷(MTMS)；脂族酯，諸如己二酸二甲酯及己二酸二乙酯；及二縮水甘油芳族環氧化合物，諸如源自雙酚A及環氧氯丙烷之反應之二縮水甘油醚。在一態樣中，使用之偶合劑可包括二乙烯基芳族化合物，諸如二乙烯基苯(DVB)。DVB可以約0.5:1至約4:1，或者約1:1至約3:1，或者約2:1至約3:1之DVB相對於引發劑(諸如鋰引發劑)之比率添加。意外地，採用具有p-VBA衍生物單體之DVB偶合劑(諸如VBP)導致具有兩臂之直鏈經偶合嵌段共聚物。在其他態樣中，經偶合嵌段共聚物可具有2至3臂或3臂，因此具有2至3之n。在又其他態樣中，經偶合嵌段共聚物可主要具有2臂，及因此可主要為直鏈。

如指示，在一些實例中，該嵌段共聚物係經選擇性氫化以移除可致使A嵌段及/或B嵌段易於鹵化之任何烯系不飽和鍵。同樣地，氫化通常改

善熱穩定性、紫外光穩定性、氧化穩定性，及因此，改善最終聚合物之耐氣候性。

氫化可經由數種氫化或選擇性氫化方法中之任何一者進行。例如，此氫化已使用諸如(例如)美國專利案第3,595,942、3,634,549、3,670,054及3,700,633號及US Re. 27,145中教示之方法完成。因此，含有烯系不飽和鍵之聚合物可使用合適之觸媒氫化。此觸媒或觸媒前驅物可包括第9族或第10族之金屬，諸如鎳或鈷，其係與合適之還原劑(諸如烷基鋁或選自元素週期表之第1、2及13族之金屬(特定言之，鋰、鎂或鋁)之氫化物)組合。該氫化可於合適之溶劑或稀釋劑中在約20℃至約120℃之溫度下完成。其他有用之觸媒包括基於鈦之觸媒系統。

如提及，如本文揭示之胺基或膦基官能化嵌段共聚物可包括作為「尾端」之胺基或膦基官能化嵌段。特定言之，該胺基或膦基官能化嵌段相對於嵌段共聚物之殘餘部分可為小部分。

例如，基於嵌段共聚物之總分子量計，該(等)胺基或膦基官能化嵌段累計係嵌段共聚物之等於或小於約15重量%，或者嵌段共聚物之等於或小於約10重量%，或者嵌段共聚物之等於或小於約7.5重量%，或者嵌段共聚物之等於或小於約5重量%，或者嵌段共聚物之等於或小於約3重量%，或者嵌段共聚物之等於或小於約2重量%，或者等於或小於約1重量%。或者，基於嵌段共聚物之總分子量計，該(等)胺基或膦基官能化嵌段或嵌段累計係嵌段共聚物之等於或小於約20 mol%，或者嵌段共聚物之等於或小於約15重量%，或者等於或小於約10重量%，或者嵌段共聚物之等於或小於約7.5重量%，或者嵌段共聚物之等於或小於約5重量%，或者嵌段共聚物之等於或小於約3重量%，或者嵌段共聚物之等於或小於約2重量%，或

者等於或小於約1重量%。

在一些實例中，例如，在其中嵌段共聚物具有大二烯片段，或大B嵌段，即「軟質」嵌段之情況下，胺基或膦基官能化尾端可用相對離子季銨化。儘管無意固持任何特定理論，但據信在此等情況下，經季銨化之銨或膦官能化嵌段交聯，藉此向嵌段共聚物提供機械強度。因此，儘管很大比例之聚合物係由一或更多個軟質B嵌段構成，但因經季銨化之銨或膦尾端而引起之離子交聯可形成具有可接受之拉伸強度之物件及膜。例如，基於嵌段共聚物之總重量計，B嵌段可為多達等於或大於約50重量%，或者以嵌段共聚物之總分子量計等於或大於約70重量%，或者等於或大於約80重量%，或者等於或大於約90重量%，或者等於或大於約95重量%，或者等於或大於約99重量%。B嵌段可為等於或大於約50 mol%，或者等於或大於約70 mol%，或者等於或大於約80 mol%，或者等於或大於約90 mol%，或者等於或大於約95 mol%，或者等於或大於約99 mol%。胺基或膦基官能化嵌段可經季銨化及將嵌段共聚物鑄成具有良好機械性質之薄膜或膜，諸如具有強度及在施加力時允許一些變形。

在一態樣中，本文揭示之類型之嵌段共聚物形成組合物及鑄成薄膜，其中該薄膜之特徵在於約 $1.0\text{E}^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 至約 $1.0\text{E}^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 之滲透性及小於約80%，或者小於約75%之選擇滲透性。

在其他態樣中，胺基或膦基官能化嵌段共聚物可經氫化使得含有二烯之聚合物片段係經氫化。例如，使用胺基或膦基官能化嵌段作為如上文描述之「尾端」，或以較小量存在於嵌段共聚物中，可使任何二烯嵌段氫化至等於或大於約50 mol%之水平，或者可達成等於或大於約60 mol%或者等於或大於約70 mol%之水平。

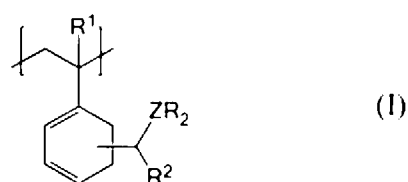
其他揭示內容

本發明之下列枚舉型態樣係作為非限制性實例提供。

本文揭示在至少一個外嵌段中經胺基或膦基或相應鎘鹽基團及視需要其他雜原子官能化之嵌段共聚物，胺基或膦基或相應鎘鹽基團及視需要其他雜原子均向該嵌段共聚物貢獻顯著極性，及其等可(例如)顯示陰離子交換性質或可用於各種其他應用中。特定言之採用之嵌段共聚物可具有末端胺基或膦基官能化D嵌段及一或更多個「硬質」 A嵌段或「軟質」 B嵌段，其等可為內嵌段或外嵌段。

在第一態樣中，本發明係關於官能化嵌段共聚物，其包含：

(a)包含平均至少一種式(I)胺基或膦基官能化聚合物單元之至少一個末端嵌段D



及

選自由以下組成之群之一或更多種其他嵌段：

(b)大體上不含胺基或膦基官能基及具有約1,000至約60,000之數量平均分子量及具有高工作溫度之一或更多個A嵌段，及

(c)一或更多個B嵌段，其中各嵌段B係基本上非官能化，具有約1,000至約1,000,000之數量平均分子量及具有最多約20℃之玻璃轉化溫度，

及

(d)一或更多個A嵌段及一或更多個B嵌段之混合物；

其中

Z係氮或磷；

R¹係氫或烷基；

R²係氫或係第三烷基；

R各獨立地係視需要經部分-(A¹-NR^a)_xR^b或-(A¹-OR^a)_xR^b取代之烷基或苯基；或

兩個R基團連同其等鍵聯之Z一起形成視需要經取代之環；

x係1、2或3；

A¹係視需要經一或更多個甲基及/或乙基取代之直鏈伸烷基；及

R^a及R^b各獨立地係氫或烷基；

或相應鎔鹽。

在第二態樣中，本發明係關於根據第一態樣之官能化嵌段共聚物，其中該D嵌段係形成於該嵌段共聚物之各外端上。

在第三態樣中，本發明係關於根據前述態樣中任一項之官能化嵌段共聚物，其中該至少一個末端嵌段D係該嵌段共聚物之至少25重量%。

在第四態樣中，本發明係關於根據前述態樣一及二中任一項之官能化嵌段共聚物，其中該至少一個末端嵌段D係該嵌段共聚物之50重量%或以下。

在第五態樣中，本發明係關於根據前述態樣一、二及四中任一項之官能化嵌段共聚物，其中該至少一個末端嵌段D係該嵌段共聚物之3重量%或以下。

在第六態樣中，本發明係關於根據前述態樣中任一項之官能化嵌段共聚物，其中該官能化嵌段共聚物進一步包含具有共軛二烯之片段之B嵌段。

在第七態樣中，本發明係關於根據第六態樣之官能化嵌段共聚物，其中該等共軛二烯單元之至少50%係經氫化。

在第八態樣中，本發明係關於根據第六或七態樣中任一者之官能化嵌段共聚物，其中該D嵌段包含該嵌段共聚物之總分子量之15重量%或以下。

在第九態樣中，本發明係關於根據第六或七態樣中任一者之官能化嵌段共聚物，其中該等共軛二烯單元之至少70%係經氫化。

在第十態樣中，本發明係關於根據前述態樣中任一項之官能化嵌段共聚物，其中該官能化嵌段共聚物包含至少一個B嵌段，其中該等至少一個B嵌段一起係該嵌段共聚物之分子量之至少50重量%，及其中該(等)嵌段D之官能基之10至100%係以鎘鹽之形式。

在第十一態樣中，本發明係關於根據前述態樣中任一項之官能化嵌段共聚物，其中該官能化嵌段共聚物包含至少一個B嵌段，其中該等至少一個B嵌段一起係該嵌段共聚物之分子量之至少75重量%，及其中該嵌段共聚物係星形分支鏈的。

在第十二態樣中，本發明係關於根據前述態樣中任一項之官能化嵌段共聚物，其中該官能化嵌段共聚物包含至少一個B嵌段，其中各嵌段B係基本上非官能化。

在第十三態樣中，本發明係關於根據態樣十一之官能化嵌段共聚物，其中各嵌段B係獨立地選自由以下組成之群：聚合之(i)乙烯單體；(ii) C₃-C₈ α -烯烴單體；(iii)異丁烯單體；(iv)共軛二烯單體；(v) (甲基)丙烯酸酯單體；(vi)矽聚合物；及(vii)選自(i)至(v)之單體之混合物，其中含有經聚合之共軛二烯單體之片段係視需要經氫化。

在第十四態樣中，本發明係關於根據前述態樣中任一項之官能化嵌段共聚物，其具有一般構形A-B-D、D-B-D、B-D。

在第十五態樣中，本發明係關於根據態樣十四之官能化嵌段共聚物，其中該(等)D嵌段累計包含該嵌段共聚物之總分子量之小於10重量%。

在第十六態樣中，本發明係關於根據前述態樣一至十三中任一項之官能化嵌段共聚物，其具有一般構形D-A、D-A-D、D-A-D-A-D、(D-A-D)_nX、(D-A)_nX、D-B-A-B-D、D-A-B-A-D、(D-B-A)_nX、(D-A-B)_nX、D-B、D-B-D、D-B-D-B-D、(D-B-D)_nX或(D-B)_nX或其混合物，其中n係2至約30之整數，及X係偶合劑殘基，及其中複數個A嵌段、B嵌段或D A嵌段係相同或不同。

在第十七態樣中，本發明係關於根據前述態樣中任一項之官能化嵌段共聚物，其中各嵌段D係獨立地選自由以下組成之群：(i)衍生自苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(ii)衍生自具有經一級烷基取代之苯環之苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(iii)衍生自 α -烷基苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；及(iv)衍生自具有經一級烷基取代之苯環之 α -烷基苯乙烯之均聚物及共聚物之片段。

在第十八態樣中，本發明係關於根據前述態樣一至十六中任一項之官能化嵌段共聚物，其中該D嵌段係包含選自(i)共軛二烯；或(ii)具有視需要經一或更多個烷基取代之苯環之苯乙烯或 α -烷基苯乙烯單體中之一者之其他聚合物單元之混合嵌段。

在第十九態樣中，本發明係關於包含根據前述態樣中任一項之官能化嵌段共聚物之膜或薄膜。

在第二十態樣中，本發明係關於用於製備胺基或膦基官能化嵌段共聚物之方法，其包括於惰性烴溶劑中及在引發劑之存在下，(a)自可在20℃至60℃之溫度範圍下聚合之複數個對乙炔基苄基胺或乙炔基苄基膦單體、對乙炔基苄基胺單體或乙炔基苄基膦單體聚合末端嵌段D；(b)聚合至少一或更多種其他嵌段，其中該等一或更多種其他嵌段係選自由以下組成之群：非晶型嵌段B，該B嵌段具有最多20℃之 T_g ；結晶或半結晶嵌段A，該嵌段A具有至少約20℃之高工作溫度；及其混合物；及(c)視需要偶合自步驟(a)至(b)所形成之嵌段共聚物，或聚合第二末端嵌段D。

在第二十一態樣中，本發明係關於根據態樣二十之用於製備胺基官能化嵌段共聚物之方法，其中D嵌段係形成於該嵌段共聚物之各外端上。

在第二十二態樣中，本發明係關於根據態樣二十之用於製備胺基官能化嵌段共聚物之方法，其中嵌段D係聚合自複數個對乙炔基苄基胺單體。

在第二十三態樣中，本發明係關於根據態樣二十之用於製備胺基官能化嵌段共聚物之方法，其中各末端嵌段D包含該嵌段共聚物之總分子量之10重量%或以下。

在第二十四態樣中，本發明係關於根據前述態樣二十至二十三中任一項之用於製備胺基官能化嵌段共聚物之方法，其中該胺基官能化嵌段共聚物包含至少一個B嵌段，其中該等至少一個B嵌段一起係該嵌段共聚物之分子量之至少50重量%，及其中該(等)嵌段D之官能基之10至100%係以鎢鹽之形式。

在第二十五態樣中，本發明係關於包含根據前述態樣二十至二十四中任一項之官能化嵌段共聚物之膜或薄膜。

實例

表1之實例1至8中說明數種例示性胺基官能化嵌段共聚物。胺基官能化嵌段共聚物係經由單體途徑來製備，即在苯乙烯(S)及/或共軛二烯(諸如異戊二烯(I)或丁二烯(B))中之一或更多種其他嵌段之前或之後使對乙炔基苺基胺(VBA)單體順序聚合。雖然VBA(即，對乙炔基苺基胺)係一般指示於該表中，但特定VBA係指示於列「VBA類型」中。

最初，胺基官能化嵌段共聚物係市售或經由聚-(對乙炔基氯化苺)中之氯取代基經所需胺基取代基親核取代而合成。憑藉該等VBA單體之有效性，可進行順序陰離子聚合。特定言之，陰離子聚合係於作為溶劑之環己烷中在介於25℃至70℃之範圍內之溫度下進行。然而，憑藉採用VBA單體，聚合係在25℃(即，室溫)下使用基於鋰之引發劑進行。

實例1至8之經製備嵌段共聚物係顯示於表1中。

表1

實例	聚合物結構	構形	VBA嵌段長度(kg/mol)	VBA類型	苯乙炔w%	BDw%	IPw%	VBAw%	M _w (Kg/mol)	M _n (Kg/mol)	D 請問D係多少及單位係什麼
1	S-B-VBA	A-B-D	3	VBPyr	41	41		18	29.2	21.6	1.35
2	VBA-I-VBA	(D-B-D) _n	<1	VBP			98	2	83.6	81.4	1.03
3	VBA-I-VBA	D-B-D	<1	VBP			97.5	2.5	118.7	113	1.06
4	S-B-VBA	A-B-D	<1	VBP	40	53		7	31.2	30.3	1.03
5	S-B-VBA	A-B-D	1-3	VBP	40	50		10	32.4	31.5	1.03
6	I-VBA	B-D	15-25	VBPyr			50	50	15	6.4	2.3
7	I-VBA	B-D	15-25	VBP			65	35	51.5	49.1	1.03
8	VBA-I-VBA	D-B-D	15-25	VBP			67	33	29.7	27.1	1.1

實例2係使用DVB偶合，其導致75%之偶合效率，形成星形分支鏈聚合物及具有614,000 g/mol至1,200,000 g/mol之分子量(表1報告偶合前之

分子量)。

亦可製備VBA與另一單體之混合嵌段共聚物。合成程序係類似於實例1至8，然而，就共聚物嵌段而言，引發單體之混合物。表2中說明實例9至11，其等包括具有苯乙烯及VBA之混合嵌段(顯示為S/VBA)之嵌段。在表2至3中，「/」指示兩種類型之單體之無規混合嵌段。實例9係與DVB偶合，其導致94%之偶合效率，形成星形分支鏈聚合物及主要具有320 kg/mol之分子量。

表2

實例	聚合物結構	構形	VBA 類型	苯 乙 烯 w%	IP w%	VBA w%	Mw	Mn	D
9	[(S/VBA)-S-I]n	[D-A-B]n	VBP	18	79	1 ^a	320	-	-
10	S-I-S/VBA	A-B-D	VBP	37	60	3	45.3	42.1	1.07
11	S/VBA-I	D-B	VBP	49	48	3	28	27	1.03

^a偶合劑，二乙烯基苯，含量為2 w%。

表3之實例12至13中說明膦基官能化嵌段共聚物。膦基官能化嵌段共聚物係經由與實例9至11相同之合成方法來製備，但聚合溫度為40°C。雖然VBPh(即，對乙基基苳基膦)係一般指示於該表中，但特定VBPh係指示於列「VBPh類型」中。

表3

實例	聚合物結構	構形	VBPh類型	苯 乙 烯 w%	IP w%	VBPh %	M _w	M _n	D
12	(VBPh/S)-I	D-B	VBMDPP	18	75	7	142.6	110.5	1.2
13	(VBPh/S)-I	D-B	VBMBPT	20	74	6	69.2	67.1	1.2

亦可形成氫化胺基官能化嵌段共聚物。例如，在一個實驗中，實例2之聚合物溶液係藉由將聚合物溶解於環己烷中以形成具有約5重量%固體

含量之聚合物溶液來製備。然後，該聚合物係藉由在40 barg下及在75℃之溫度下，在約100 ppm之鈷/鋁觸媒之存在下引入氫氣而經氫化。所得聚合物溶液係用1%磷酸水溶液在75℃下清洗兩次。在用氨水中和及每一百份樹脂(「phr」)添加0.2份Irganox® 1010，氫化聚合物藉由蒸汽凝結進行凝結及接著在真空下在60℃下乾燥。殘餘之聚二烯不飽和濃度係藉由1H-NMR測定為0.03毫當量/g聚合物。

可根據表1及2中之程序製備之具有混合嵌段之其他假設實例係顯示於如下之表4中：

表4

實例	聚合物結構	構形	VBA (%)	VBA嵌段(分子量)
14	S-(I/VBA)	A-D	2	無規嵌段
15	S-EP-VBA 分子量: 35-65-3	A-B-D	3	-
16	[S/VBA-PS-PI]n	[D-A-B]n	1	無規嵌段
17	S-I-S/VBA	A-B-D	1- 3	無規嵌段

製得之經季銨化及未經季銨化之其他實例顯示於表5中。

表5

實例	聚合物結構	VBP 重量 %	VBA嵌段(分子量)	分支鏈	季銨化劑	IEC(POLYUSAT #s ?) Meq/g
8	[(VBP)-I]n	33.2	15-25	2-3	N/A	1.65
8A	[(VBP)-I]n	33.2	15-25	2-3	BzBr	1.65
2	[(VBP)-I]n	2	<1	星形分支鏈	N/A	0.1
2A	[(VBP)-I]n	2	<1	星形分支鏈	MeI	0.1

表1至3之實例中之任何一者可接著藉由與化學計量量之合適之季銨化試劑反應而經季銨化以將p-VBA部分轉化為四聚銨鹽。來自表I之實例2及8係藉由與碘甲烷或溴甲苯反應而於氯仿中成功季銨化(參考表5)。在季

鉅化之前，產物呈黏性半固體材料。在季鉅化之後，兩種產物可鑄成彈性可撓性薄膜。表5中之IEC表示基於胺基官能基之存在之各聚合物之離子當量含量。

實例8A係接著藉由用120微米薄膜施用機溶液澆鑄至Mylar上以形成薄膜。然後，測試所得薄膜之離子輸運性質(包括滲透性及選擇滲透性)。實例8A之薄膜顯示 $1.0\text{E}^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$ 之滲透性及70%之選擇滲透性。

本發明之組合物之其他性質係呈現於表6及表7中。

表6

樣品編號	產物	NMR重量百分率%			IEC (meq/g)	苄基Br	Mel
		VBA m	IP	苯乙烯			
18	(苯乙烯-IP-VBP)n	35	23	42	1.74	x	
19	(苯乙烯-IP-VBP)n	39.8	27.6	32.6	1.98	x	x
20	(苯乙烯-IP-VBP)n	28.6	44.7	26.7	1.42	x	x
21	(苯乙烯-IP-VBP)n	32.5	33.8	32.7	1.61	x	x
22	(苯乙烯-IP-VBP)n	39.3	43	17.7	1.95	x	x
23	(苯乙烯-IP-VBP)n	33.4	43.5	23.1	1.66		x
24	(苯乙烯-IP-VBP)n	36.7	39.1	24	1.82		x
25	(苯乙烯-IP-VBPyr)n	23.5	31.5	45	1.25	x	x
26	(苯乙烯-IP-VBPyr)n	26.9	43.5	29.6	1.44	x	x
27	(苯乙烯-IP-VBPyr)n	31.2	40.3	28.5	1.67	x	x
28	(苯乙烯-IP-VBPyr)n	48.5	36.5	15	2.59	x	x
29	(苯乙烯-IP-VBMPip)n	37.4	31.5	31.1	1.73		x
30	(苯乙烯-IP-VBMPip)n	29.1	40.5	30.4	1.35		x
31	(VBP-I)n	33.2	66.8		1.65	x	
32	(VBP-I)n	2	98		0.1		x

表7

樣品 #	離子輸運		乾法拉伸		濕法拉伸		水攝取		水輸運	
	滲透性 (cm ² /sec)	選擇透過 性 (%)	強度 (psi)	伸長 率 (%)	強度 (psi)	伸長率 (%)	以面 積計 (%)	以重量計(%)	MVTR	WVTR
33	8.50E-08	80	1800	10	750	100	25	50	900	24000
34	2.60E-09	95	3100	40	1800	230	0	30	390	960
20	0	80	1500	540	2000	890	0	10	160	170
19	4.30E-08	80	1000	0	1000	470	5	0	390	13000
26	1.40E-08	90	2300	380	1500	850	0	0		
27	1.30E-08	90	1900	480	2100	950	0	0		
35	7.80E-10	95	1800	0	1550	500	0	0		
31	m	70								
21	6.30E-09	95								
37	7.60E-07	75	2100	130						

本發明之特定組合物及方法之前述說明已出於說明及描述之目的呈現。其等無意詳盡性或將本發明限制於揭示之明確組合物及方法及顯然鑒於上文之教示，許多改良及變更係可能的。選擇及描述該等實例以最佳闡述本發明之原理及其實際應用，以藉此使其他熟習此項技術者最佳利用具有適用於預期之特定用途之各種改良之本發明。吾人意欲本發明之範圍係藉由隨附申請專利範圍及其等相等物定義。

申請日: 105/10/14

IPC分類: *G08F 297/04* (2006.01)
G08J 5/18 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

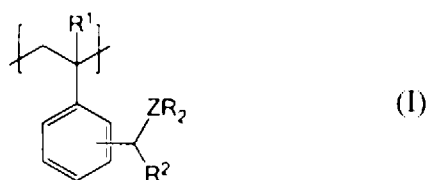
具有胺或磷官能化末端嵌段之嵌段共聚物

【英文發明名稱】

BLOCK COPOLYMERS HAVING AMINE OR PHOSPHINE
FUNCTIONALIZED END BLOCKS

【中文】

本文揭示官能化嵌段共聚物，其包含(a)包含平均至少一種式(I)胺基或磷基官能化聚合物單元之至少一個末端嵌段D

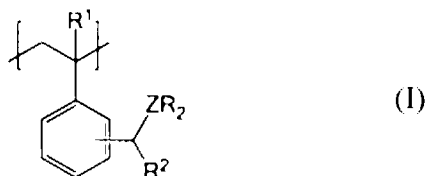


及

選自由以下組成之群之一或更多種其他嵌段：(b)大體上不含胺基或磷基官能基及具有約1,000至約60,000之數量平均分子量及具有高工作溫度之一或更多個A嵌段；(c)一或更多個B嵌段，其中各嵌段B係基本上非官能化，具有約1,000至約1,000,000之數量平均分子量及具有最多約20°C之玻璃轉化溫度；及(d)一或更多個A嵌段及一或更多個B嵌段之混合物；其中Z係氮或磷；R¹係氫或烷基；R²係氫或係第三烷基；R各獨立地係視需要經部分-(A¹-NR^a)_xR^b或-(A¹-OR^a)_xR^b取代之烷基或苯基；或兩個R基團連同其等鍵聯之Z一起形成視需要經取代之環；x係1、2或3；A¹係視需要經一或更多個甲基及/或乙基取代之直鏈伸烷基；及R^a及R^b各獨立地係氫或烷基；或相應鎔鹽。

【英文】

Disclosed herein is a functionalized block copolymer comprising
 (a) at least one end block D comprising on average at least one amino- or phosphino- functionalized polymer unit of formula (I)



and

one or more additional blocks selected from the group consisting of
 (b) one or more A blocks substantially free of amino- or phosphino- functional groups and having a number average molecular weight of from about 1,000 to about 60,000, and has a high service temperature, and (c) one or more B blocks, wherein each block B is essentially non-functionalized, has a number average molecular weight of from about 1,000 to about 1,000,000, and has a glass transition temperature of at most about 20°C, and (d) mixtures of one or more A blocks and one or more B blocks; wherein Z is nitrogen or phosphorus; R¹ is hydrogen or alkyl; R² is hydrogen or is tertiary alkyl; R each independently, is alkyl or phenyl optionally substituted by a moiety $-(A^1-NR^a)_xR^b$ or $-(A^1-OR^a)_xR^b$; or two R groups, together with the Z to which they are bonded, form an optionally substituted ring; x is 1, 2 or 3; A¹ is straight chain alkylene optionally substituted by one or more methyl and/or ethyl groups; and R^a and R^b, each independently, is hydrogen or alkyl; or a corresponding onium salt.

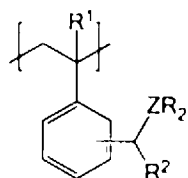
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



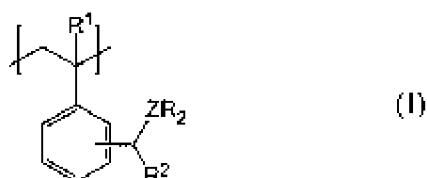
(I)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種官能化嵌段共聚物，其包含：

(a) 包含平均至少一種式(I)胺基或膦基官能化聚合物單元之至少一個末端嵌段D



及

一或更多種以下之其他嵌段：

(b) 大體上不含胺基或膦基官能基及具有約1,000至約60,000之數量平均分子量及具有高工作溫度之一或更多個A嵌段，

(c) 一或更多個B嵌段，其中各嵌段B係基本上非官能化，其具有約1,000至約1,000,000之數量平均分子量及具有最多約20℃之玻璃轉化溫度，

或

(d) 一或更多個A嵌段及一或更多個B嵌段之混合物；

其中

Z係氮或磷；

R¹係氫或烷基；

R²係氫或係第三烷基；

R各獨立地係視需要經部分-(A¹-NR^a)_xR^b或-(A¹-OR^a)_xR^b取代之烷基或苯基；或

兩個R基團連同其等鍵聯之Z一起形成視需要經取代之環；

x係1、2或3；

A^l係視需要經一或更多個甲基及/或乙基取代之直鏈伸烷基；及

R^a及R^b各獨立地係氫或烷基；

或相應鎔鹽。

【第2項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其中該D嵌段係形成於該嵌段共聚物之各外端之上。

【第3項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其中該至少一個末端嵌段D係該嵌段共聚物之至少25重量%。

【第4項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其中該至少一個末端嵌段D係該嵌段共聚物之總分子量之15重量%或以下。

【第5項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其中該至少一個末端嵌段D係該嵌段共聚物之總分子量之3重量%或以下。

【第6項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其中該B嵌段包含共軛二烯之片段。

【第7項】

如請求項6之官能化嵌段共聚物，其中該等共軛二烯單元之至少50%係經氫化。

【第8項】

如請求項7之官能化嵌段共聚物，其中該D嵌段包含該嵌段共聚物之總分子量之15重量%或以下。

【第9項】

如請求項6之官能化嵌段共聚物，其中該等共軛二烯單元之至少70%係經氫化。

【第10項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其包含至少一個B嵌段，其中該等至少一個B嵌段一起係該嵌段共聚物之分子量之至少50重量%，及其中該(等)嵌段D之該等官能基之10至100%係以鎘鹽之形式。

【第11項】

一種膜或薄膜，其包含如請求項10之官能化嵌段共聚物。

【第12項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其包含至少一個B嵌段，其中該等至少一個B嵌段一起係該嵌段共聚物之分子量之至少75重量%，及其中該嵌段共聚物係星形分支鏈的。

【第13項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其包含至少一個B，其中各嵌段B係基本上非官能化。

【第14項】

如請求項12之官能化嵌段共聚物，其中各嵌段B係獨立地選自由以下組成之群：聚合之(i)乙烯單體；(ii) C₃-C₈ α-烯烴單體；(iii)異丁烯單體；(iv)共軛二烯單體；(v) (甲基)丙烯酸酯單體；(vi)矽聚合物；及(vii)選自(i)至(v)之單體之混合物，其中含有聚合之共軛二烯單體之片段係視

需要經氫化。

【第15項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其具有一般構形A-B-D、D-B-D或B-D。

【第16項】

如請求項15之官能化嵌段共聚物，其中該(等)D嵌段累計包含該嵌段共聚物之總分子量之小於15重量%。

【第17項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其具有一般構形D-A、D-A-D、D-A-D-A-D、(D-A-D)_nX、(D-A)_nX、D-B-A-B-D、D-A-B-A-D、(D-B-A)_nX、(D-A-B)_nX、D-B、D-B-D、D-B-D-B-D、(D-B-D)_nX或(D-B)_nX或其混合物，其中n係2至約30之整數，及X係偶合劑殘基，及其中該複數個A嵌段、B嵌段或D嵌段係相同或不同。

【第18項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其中各嵌段D係獨立地選自由以下組成之群：(i)衍生自苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(ii)衍生自具有經一級烷基取代之苯環之苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(iii)衍生自α-烷基苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；(iv)衍生自具有經一級烷基取代之苯環之α-烷基苯乙烯之均聚物及共聚物之片段；及(v) (i)至(iv)之組合。

【第19項】

如請求項1之官能化嵌段共聚物，其中該D嵌段係混合嵌段，其包含選自以下中之一者之其他聚合物單元：(i)共軛二烯；或(ii)具有視需要經一或更多個烷基取代之苯環之苯乙烯或α-烷基苯乙烯單體。

【第20項】

一種用於製備胺基或膦基官能化嵌段共聚物之方法，其包括：

於惰性烴溶劑中及在引發劑之存在下，

(a)自可在20°C至60°C之溫度範圍下聚合之複數個對乙烯基苳基胺或乙烯基苳基膦單體、對乙烯基苳基胺單體或乙烯基苳基膦單體聚合末端嵌段D；

(b)聚合至少一或更多種其他嵌段，其中該等一或更多種其他嵌段係選自由以下組成之群：

非晶型嵌段B，該B嵌段具有最多20°C之 T_g ，

結晶或半結晶嵌段A，該嵌段A具有至少約20°C之高工作溫度，

及其混合物；及

(c)視需要偶合自步驟(a)至(b)所形成之嵌段共聚物，或聚合第二末端嵌段D。

【第21項】

如請求項20之方法，其中該D嵌段係形成於該嵌段共聚物之各外端上。

【第22項】

如請求項20之方法，其中嵌段D係聚合自複數個對乙烯基苳基胺單體。

【第23項】

如請求項22之方法，其中各末端嵌段D包含該嵌段共聚物之總分子量之10重量%或以下。

【第24項】

如請求項22之方法，其中該官能化嵌段共聚物包含至少一個B嵌段，其中該等至少一個B嵌段一起係該嵌段共聚物之分子量之至少50重量%，及其中該(等)嵌段D之該等官能基之10至100%係以鎘鹽之形式。

【第25項】

如請求項22之方法，其進一步包括將該官能化嵌段共聚物鑄成膜或薄膜。