



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101410403 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200780010544. 4

(22) 申请日 2007. 01. 02

(30) 优先权数据

479/DEL/2006 2006. 02. 21 IN

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 09. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IN2007/000001 2007. 01. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02007/096897 EN 2007. 08. 30

(73) 专利权人 科学与工业研究委员会

地址 印度新德里

(72) 发明人 Y·格纳努 M·拉希德 A·S·莫尔

P·P·沃加翁卡

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C07F 1/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5633312 A, 1997. 05. 27,

EP 0446718 A2, 1991. 09. 18,

US 3377404 A, 1968. 04. 09,

Rachid Matmour et al.. High performance poly(styrene-b-diene-b-styrene) triblock copolymers from a hydrocarbon-soluble and additive-free dicarbanionic initiator. 《J. AM. CHEM. SOC. 》. 2006, 第 128 卷 (第 25 期), 8158-8159.

审查员 孙文倩

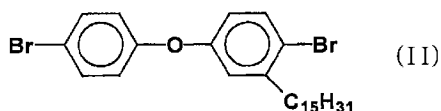
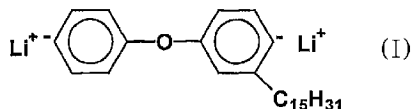
权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

双负碳离子引发剂及其制备方法与用途

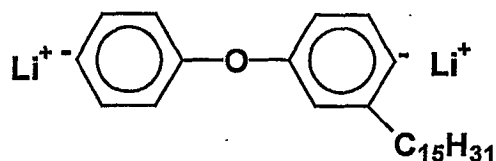
(57) 摘要

本发明提供了一种新型的式 (I) 的双负碳离子引发剂。本发明的方法进一步提供了制备式 (I) 的双负碳离子引发剂的方法, 包括在 0-25℃ 温度下和在非极性溶剂存在下使式 (II) 的 1- 溴 -4-(4' - 溴苯氧基) -2- 十五烷基苯与烷基锂化合物反应以产生 1- 溴 -4-(4' - 溴苯氧基) -2- 十五烷基苯与仲丁基锂的卤素 - 锂交换反应, 及其作为合成遥爪聚二烯、聚苯乙烯及 SBS 或 SIS 三嵌段共聚物的引发剂的用途。



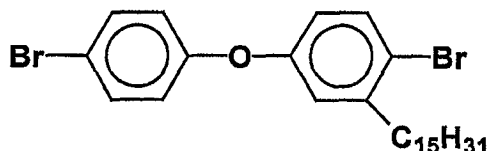
CN 101410403 B

## 1. 式 (I) 的双负碳离子引发剂



式 (I)。

2. 制备权利要求 1 所述的式 (I) 的双负碳离子引发剂的方法, 包括使式 (II) 的 1- 溴 -4-(4' - 溴苯氧基) -2- 十五烷基苯,



式 (II)

在 0-25°C 温度下和非极性溶剂的存在下与烷基锂化合物反应以实现卤素 - 锂交换反应。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中, 冷冻干燥的 1- 溴 -4-(4' - 溴苯氧基) -2- 十五烷基苯首先与非极性溶剂混合, 接着加入烷基锂化合物。

4. 根据权利要求 2 的方法, 其中, 所用的烷基锂化合物以通式  $R_1Li$  代表, 其中,  $R_1$  是每分子含有 2-20 个碳原子的伯烷基、仲烷基或叔烷基。

5. 根据权利要求 2 的方法, 其中, 所用的烷基锂选自乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、戊基锂、己基锂和叔辛基锂。

6. 根据权利要求 2 的方法, 其中, 所用的非极性溶剂选自苯、甲苯和环己烷。

7. 使用权利要求 1 所述的式 (I) 的双负碳离子引发剂制备选自  $\alpha, \omega$ - 双官能的聚丁二烯、聚异戊二烯和聚苯乙烯的  $\alpha, \omega$ - 双官能聚合物和选自苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯和苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯的三嵌段共聚物的方法, 所述方法包括以下步骤:

(a) 通过使用权利要求 1 所述的式 (I) 的双负碳离子引发剂在非极性溶剂中和在 5-25°C 温度下使选自丁二烯、异戊二烯和苯乙烯的单体聚合 24 小时的时间以在溶液中获得预期的  $\alpha, \omega$ - 双官能聚合物;

(b) 通过加入过量的环氧乙烷封端上述聚合反应, 并通过使用脱气的酸性甲醇使反应物失活, 接着浓缩反应混合物并通过使用甲醇沉淀出预期的产物  $\alpha, \omega$ - 双官能聚合物; 或

(c) 另外, 通过向步骤 (a) 获得的反应混合物中加入苯乙烯并用非极性溶剂混合物进行稀释而使步骤 (a) 获得的  $\alpha, \omega$ - 双官能的聚丁二烯或聚异戊二烯与苯乙烯共聚合, 使反应在 20-30°C 温度下持续 2-6 小时, 接着按照步骤 (b) 给出的同样的方法封端、脱气、浓缩并沉淀得到预期的三嵌段共聚物。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中, 步骤 (a) 所用的非极性溶剂选自苯、甲苯和环己烷。

9. 根据权利要求 7 的方法, 其中, 步骤 (c) 所用的非极性溶剂混合物为环己烷和四氢呋喃的混合物。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中, 环己烷和四氢呋喃混合物中的四氢呋喃的浓度是 1

体积%。

11. 根据权利要求 7 的方法,其中,获得的  $\alpha, \omega$ -双官能聚合物的产率是 98-99%。
12. 根据权利要求 7 的方法,其中,获得的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的产率是 98-99%。
13. 根据权利要求 7 的方法,其中,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯的产率是 97-98%。

## 双负碳离子引发剂及其制备方法与用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型的式 (I) 的双负碳离子引发剂及其制备方法。本发明还涉及双负碳离子引发剂用于在非极性溶剂中不使用任何添加剂通过阴离子途径制备  $\alpha$ ,  $\omega$ -双官能的聚二烯、聚苯乙烯及 SBS 或 SIS 的三嵌段共聚物的用途。

### 背景技术

[0002] 由于不存在转移反应和终止反应，“活性”阴离子聚合是用于合成嵌段共聚物的最有用的技术。在不同的嵌段共聚物中，ABA 三嵌段共聚物是重要的一类，例如，最有名的是使两个玻璃样末端嵌段连接到无定形聚二烯嵌段上的苯乙烯热塑性弹性体。合成这类三嵌段共聚物的最通用的方法中的一种是将双负碳离子引发剂用于两步的顺序单体加料序列。但是，面临的一个主要困难是双负碳离子引发剂在非极性溶剂介质中具有有限的溶解性，非极性溶剂介质是制备含有由高百分比的 1,4-聚丁二烯或 1,4-顺聚异戊二烯单元组成的微结构的聚丁二烯或聚异戊二烯中心嵌段所需要的，而该聚丁二烯或聚异戊二烯中心嵌段是达到最佳弹性性能所需要的。后一目标解释了为什么许多专利和论文要求保护或尝试各种负碳离子物质，尤其是可溶解于非极性溶剂的有机锂引发剂的合成。

[0003] 在过去四十年中，开发一种可用于在烃溶剂中进行二烯和 / 或乙烯基芳香单体的阴离子聚合反应的理想双官能有机锂引发剂一直是研究人员不断努力的方向。由于有机锂化合物的强缔合性质，大部分双锂引发剂需要一定量的极性添加剂来使它们溶于烃溶剂中。1,3-二乙烯基苯与仲丁基锂的加合物是所研究的双官能引发剂的第一个例子 (U. S. 3 862 251 (1974), C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 283, 123 (1976), Plaste Kaustsch, 26, 263 (1979), Makromol. Chem., 1985, 186, 2017)。可溶解的单锂化的和二锂化的低聚物质的混合物由于可能的二乙烯基苯的聚合具有高于 2 的官能度，但它不能保证对于二烯聚合反应的良好控制。另一种双阴离子引发剂是丁基锂在间二异丙烯基苯上的双加合物，它是一种有效的非极性溶剂的双官能引发剂，即使在多加合物、双加合物及未反应的仲丁基锂的混合物存在的情况下对摩尔质量及窄的摩尔质量分布也具有良好的控制 (Makromol. Chem., 1978, 179, 551; Polymer, 1982, 23, 1953)。为了避免出现引发剂的沉淀，加入了一种如三乙胺的  $\sigma$ -络合极性试剂 (Macromolecules, 1977, 10, 287; Polymer, 1979, 20, 1129)。但是，即使在三乙胺的存在下，反应后在间二异丙烯基苯与仲丁基锂之间仍然观察到这些物质的混合物。已发现如二乙基醚、叔丁基甲基醚、N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (TMEDA) 和 THF 的其它的一些  $\sigma$ -络合极性试剂是有效的极性添加剂，但会导致聚丁二烯嵌段的高的 1,2-微结构 (Macromolecules, 1997, 30, 4254)。已观察到，引发剂晶种技术与弱极性添加剂 (如叔丁基氧锂及苯甲醚) 的组合对于防止残余的引发剂的出现及在两个末端活性中心获得相等的反应性从而获得具有高含量的 1,4-聚丁二烯单元的 SBS 三嵌段共聚物是必要的 (Macromolecules, 1997, 30, 4254; Macromolecules, 1997, 30, 7356)。也有人提出使用如 1,2,4,5-四甲基苯 (杜烯) 或四苯基乙烯 (TPhE) 的  $\pi$ -络合剂，其不像  $\sigma$ -络合剂那样强地与  $\text{Li}^+$  阳离子反应而导致有机锂聚集体的解离 (Polymer, 2003, 44, 4109. ;

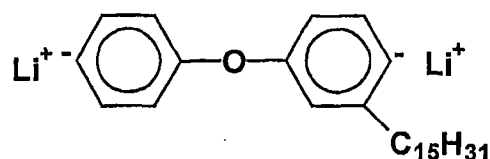
Polymer, 2003, 44, 6205, Polymer, 2005, 46, 303)。其它研究人员致力于双重二苯乙烯型分子与化学计量的仲丁基锂在非极性溶剂中的反应 (Polym. Prepr., 1984, 25(2) 85)。已经表明, 这种双官能引发剂在二烯聚合的情况下是有效的, 但仅具有低的单体转化率。基于 1,3-二(1-苯乙基)苯 (PEB) 的双锂引发剂尽管可溶于烃溶剂, 但其分别在聚苯乙烯和聚丁二烯的情况下导致低于 50000-150000g. mol<sup>-1</sup> 的摩尔质量出现双峰的摩尔质量分布 (Polym. Int., 1991, 24, 197)。已经开发出了可溶于非极性溶剂的基于双重二苯乙烯型分子的不同衍生物的双锂引发剂。尽管发现这些衍生物与仲丁基锂的加成反应是纯净和快速的, 但是产生的双锂引发剂是不溶的, 形成微悬浮体, 其在几小时后会凝结成硬微粒 (Macromolecules, 1994, 27, 2225. ; Macromolecules, 1994, 27, 1680. ; Macromolecules, 1994, 27, 2219)。最后, 更复杂的如  $\alpha$ ,  $\omega$ -双(苯基亚乙基)烷烃、1,2-双(异丙烯基-4-苯基)乙烷或(1,1,4,4-四苯基)丁烷的前体被开发出来, 并发现其可有效地用于二烯的聚合反应, 但它们难于合成 (Polymer, 1981, 22, 1724. ; Polymer, 1982, 23, 73. ; Polymer, 1987, 28, 2093. ; Makromol. Chem., 1983, 184, 1983)。

[0004] 在希望得到高含量的 1,4-聚丁二烯或 1,4-顺聚异戊二烯单元的时候, 二烯的阴离子聚合反应必须在非极性溶剂介质中进行且以锂作为反离子。仲丁基锂已证明是极好的单官能引发剂。但是, 直到现在, 还没有显示碳-锂键而仍可在没有添加剂的情况下溶于非极性溶剂介质的双官能引发剂被证明可真正令人满意地用于如含有高 1,4-聚二烯微结构的 SBS 或 SIS 的热塑性弹性体及  $\alpha$ ,  $\omega$ -双官能聚二烯的聚合物的合成。因此, 合成新型的可溶于非极性溶剂的双官能有机锂引发剂, 并将其用作在非极性溶剂中、没有添加剂的情况下通过阴离子途径合成在聚二烯中具有高含量 1,4-单元的遥爪聚二烯和聚苯乙烯及 SBS 或 SIS 的三嵌段共聚物的引发剂受到了高度关注且具有相当的重要性。

### 发明内容

[0005] 本发明的主要目的是提供一种新型的式 (I) 的双负碳离子引发剂。

[0006]



[0007] 式 (I)

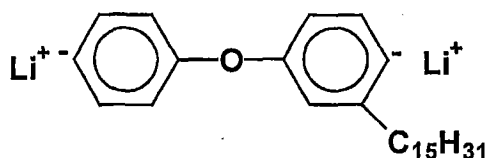
[0008] 本发明的另一目的是提供制备式 (I) 的双负碳离子引发剂的方法。

[0009] 但是, 本发明的再另一目的是提供通过使用式 (I) 的双官能有机锂引发剂在非极性溶剂中在没有添加剂的情况下, 制备清楚界定 (well-defined) 的在聚二烯中含有高含量 1,4-单元的遥爪聚二烯、聚苯乙烯及 SBS 或 SIS 三嵌段共聚物的方法。

### 具体实施方式

[0010] 因此, 本发明提供了一种新型的式 (I) 的双负碳离子引发剂。

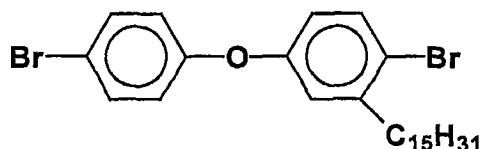
[0011]



[0012] 式 (I)

[0013] 本发明还提供了制备式 (I) 的双负碳离子引发剂的方法, 包括使式 (II) 的 1-溴-4-(4'-溴苯氧基)-2-十五烷基苯,

[0014]



[0015] 式 (II)

[0016] 在 0-25°C 温度下、在非极性溶剂的存在下与烷基锂化合物反应以进行卤素-锂交换反应。

[0017] 在本发明的一种实施方式中, 冷冻干燥的 1-溴-4-(4'-溴苯氧基)-2-十五烷基苯首先与非极性溶剂混合, 接着加入烷基锂化合物。

[0018] 在本发明的另一实施方式中, 使用的烷基锂化合物以通式  $R_1Li$  代表, 其中,  $R_1$  是每分子含有 2-20 个碳原子的伯烷基、仲烷基或叔烷基。

[0019] 在再另一实施方式中, 所用的烷基锂选自乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、戊基锂、己基锂及叔辛基锂。

[0020] 在再另一实施方式中, 所用的非极性溶剂选自苯、甲苯及环己烷。

[0021] 本发明还提供了使用式 (I) 的双负碳离子引发剂制备  $\alpha, \omega$ -双官能聚合物和三嵌段共聚物的方法, 所述方法包括以下步骤:

[0022] (a) 通过使用式 (I) 的双负碳离子引发剂在非极性溶剂中、在 5-25°C 温度下使单体聚合大约 24 小时以在溶液中获得预期的  $\alpha, \omega$ -双官能聚合物;

[0023] (b) 通过加入过量的环氧乙烷封端上述聚合反应, 并通过使用脱气的酸性甲醇使反应物失活, 接着浓缩反应混合物并通过使用甲醇沉淀出预期的产物  $\alpha, \omega$ -双官能聚合物; 或

[0024] (c) 另外, 通过向步骤 (a) 获得的反应混合物中加入苯乙烯并用非极性溶剂进行稀释而使步骤 (a) 获得的  $\alpha, \omega$ -双官能聚合物与苯乙烯共聚合, 并使反应在 20-30°C 温度下持续 2-6 小时, 接着按照步骤 (b) 给出的同样的方法封端、脱气、浓缩并沉淀预期的三嵌段共聚物。

[0025] 在本发明的一种实施方式中, 获得的  $\alpha, \omega$ -双官能的聚合物选自  $\alpha, \omega$ -双官能的聚丁二烯、聚异戊二烯及聚苯乙烯。

[0026] 在另一实施方式中, 获得的三嵌段共聚物选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯及苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯。

[0027] 在再另一实施方式中, 步骤 (a) 所用的非极性溶剂选自苯、甲苯及环己烷。

[0028] 在再另一实施方式中, 步骤 (c) 所用的非极性溶剂混合物为环己烷与四氢呋喃的混合物。

[0029] 在再另一实施方式中,环己烷与四氢呋喃的混合物中的四氢呋喃的浓度是大约 1 体积%。

[0030] 在再另一实施方式中,获得的  $\alpha, \omega$ -双官能聚合物的产率是 98-99%。

[0031] 在再另一实施方式中,获得的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的产率是 98-99%。

[0032] 在再另一实施方式中,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯的产率是 97-98%。

[0033] 共轭二烯和 / 或乙烯基芳香烃和 / 或其它单体的阴离子聚合的聚合物可以按照美国专利 3 734 973 描述的常规实施方式使用双锂引发剂制备。使用美国专利 5 393 843 描述的双锂引发剂制备功能化的阴离子聚合物,其中,功能化是在末端和 / 或内部。

[0034] 合成新型双负碳离子引发剂的方法及该引发剂在非极性溶剂中在没有添加剂的情况下合成  $\alpha, \omega$ -双官能的聚丁二烯、聚异戊二烯和聚苯乙烯及 SBS 或 SIS 的三嵌段共聚物中的应用在下面参照实施例进行描述,这些实施例只是示例说明,而不意味着以任何方式限制本发明的范围。

[0035] 实施例 1

[0036] 在烘烤和真空干燥的三颈瓶中,冷冻干燥 75.0mg( $1.39 \times 10^{-4}$ mol) 的 1-溴-4-(4'-溴苯氧基)-2-十五烷基苯。加入 3.0ml 的环己烷以得到  $5.3 \times 10^{-2}$ mol·L<sup>-1</sup> 的前体溶液浓度。向溶液中加入浓度为 1.3M 的 0.43mL( $5.56 \times 10^{-4}$ mol) 仲丁基锂。反应 20 分钟后,在 5°C 温度下向由双负碳离子引发剂形成的物理凝胶 (physical gel) 上加入 11.5mL (7.3g) 的丁二烯。使得聚合反应在室温下进行 24 小时,然后通过加入大大过量的环氧乙烷来完成末端封闭。用脱气的酸性甲醇 (在 50mL 的甲醇中加入 3mL 浓 HCl) 使反应物失活。用旋转蒸发器浓缩反应混合物。最后用甲醇沉淀  $\alpha, \omega$ -二羟基聚丁二烯以得到 7.1g 产物 (98%)。M<sub>n</sub>(THF 中的 SEC) = 51 900g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.08, 1,4-聚丁二烯% = 90%。

[0037] 实施例 2

[0038] 在烘烤和真空干燥的三颈瓶中,冷冻干燥 75.0mg( $1.39 \times 10^{-4}$ mol) 的 1-溴-4-(4'-溴苯氧基)-2-十五烷基苯。加入 3.0ml 的环己烷以得到  $5.3 \times 10^{-2}$ mol·L<sup>-1</sup> 的前体溶液浓度。向溶液中加入 0.43mL( $5.56 \times 10^{-4}$ mol) 浓度为 1.3M 的仲丁基锂。反应 20 分钟后,在 5°C 温度下加入 15.5mL (9.7g) 的丁二烯。使得聚合反应在室温下进行 24 小时。在单体完全消耗后,用 120mL 的环己烷 / THF 混合物 (1 体积% THF) 稀释反应介质。在加入 4.0mL (3.6g) 苯乙烯后,介质的颜色立即由聚丁二烯基锂负碳离子的特征性的黄色变为聚苯乙烯基锂负碳离子的橙色。使得聚合反应在室温下进行 4 小时。用脱气的甲醇使反应物失活。用旋转蒸发器浓缩反应混合物。最后用甲醇沉淀 SBS 三嵌段共聚物以得到 13.0g 产物 (98%)。M<sub>n</sub>(PB)<sub>2</sub>(THF 中的 SEC) = 67400g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.1, M<sub>n</sub>,SBS(THF 中的 SEC) = 110 900g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.2, M<sub>n</sub>(<sup>1</sup>H NMR) = 93 500g/mol, 1,4-聚丁二烯% = 91%。

[0039] 实施例 3

[0040] 在烘烤和真空干燥的三颈瓶中,冷冻干燥 75.0mg( $1.39 \times 10^{-4}$ mol) 的 1-溴-4-(4'-溴苯氧基)-2-十五烷基苯。加入 3.0ml 的环己烷以得到  $5.3 \times 10^{-2}$ mol·L<sup>-1</sup> 的前体溶液浓度。向溶液中加入 0.43mL( $5.56 \times 10^{-4}$ mol) 浓度为 1.3M 的仲丁基锂。反应 20 分钟后,在室温下加入 14.1mL (9.6g) 的异戊二烯。使得聚合反应在室温下进行 8 小时。在单体完全消耗后,用 120mL 的环己烷 / THF 混合物 (1 体积% THF) 稀释反应介质。在加入

3.5mL(3.2g) 苯乙烯后,介质的颜色立即由聚异戊二烯基锂负碳离子的特征性的黄色变为聚苯乙烯基锂负碳离子的橙色。使得聚合反应在室温下进行4小时。用脱气的甲醇使反应物失活。用旋转蒸发仪浓缩反应混合物。最后用甲醇沉淀SIS三嵌段共聚物以得到12.4g产物(97%)。 $M_{n,(PI)_2}$ (在THF中的SEC) = 69 100g/mol,  $M_w/M_n = 1.1$ ,  $M_{n,SIS}$ (在THF中的SEC) = 108 900g/mol,  $M_w/M_n = 1.2$ ,  $M_n(^1H\ NMR) = 92\ 300g/mol$ , 1,4-聚异戊二烯% = 90%。

[0041] 本发明的优势

[0042] 本发明提供了由1-溴-4-(4'-溴苯氧基)-2-十五烷基苯与仲丁基锂的锂-卤素交换反应获得的新型双负碳离子引发剂的合成方法及该引发剂在非极性溶剂中在没有添加剂的情况下用于合成遥爪的含有高含量的1,4-聚丁二烯或1,4-顺-聚异戊二烯的聚二烯和聚苯乙烯及SBS或SIS的三嵌段共聚物的用途。

[0043] 虽然为了举例说明的目的给出了典型的实施方式,但前述的说明和实施例不应认为是对本发明范围的限制。因此,本领域的技术人员可以在不背离本发明的精神与范围的情况下进行各种修改、适应及替换。