[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 297/02 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380109366.2

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100425633C

[22] 申请日 2003.12.30
[21] 申请号 200380109366.2
[30] 优先权
[32] 2002.12.31 [33] US [31] 60/437,411
[86] 国际申请 PCT/EP2003/051114 2003.12.30
[87] 国际公布 WO2004/058840 英 2004.7.15
[85] 进入国家阶段日期 2005.7.29
[73] 专利权人 克拉通聚合物研究有限公司
地址 荷兰阿姆斯特丹
[72] 发明人 C·L·威利斯
[56] 参考文献
US 3830880 A 1974.8.20
US6391981B1 2002.5.21
审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

共轭二烯嵌段(共)聚合物及其制备方法

[57] 摘要

公开了制备具有不同支化度的共轭二烯聚合物和共聚物嵌段的方法，该方法包括使用微结构控制剂和微结构控制剂失活剂。 在有或无微结构控制剂的情况下开始聚合。 在共轭二烯加完到该聚合物内之前，在聚合的某一点处，可使微结构控制剂或者部分或者完全失活，从而导致聚合物或共聚物嵌段，所述聚合物或共聚物嵌段具有支化度小于相邻的支化度更高区域的区域。 优选的微结构控制剂失活剂是烷基金属如三乙基铝。

1. 一种制备具有不同支化度的共轭二烯聚合物或共聚物嵌段的方法，该方法包括:

在足以形成活性聚合物混合物的反应条件下结合:

(a)阴离子聚合位点;

(b)共轭二烯单体; 和

(c)微结构控制剂; 和

在其中 25-75%的共轭二烯单体已聚合并掺入到活性聚合物中的工艺点处，结合该活性聚合物混合物与微结构控制剂失活剂，以减少或消除微结构控制剂的影响，其中微结构控制剂失活剂是每一烷基取代基具有 1 - 20 个碳原子的烷基铝化合物及其混合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中微结构控制剂选自 1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二乙氧基丙烷、邻二甲氧基苯、1-叔丁氧基-2-正丁氧基乙烷、$n\text{-}C_4H_9OCH_2CH_2O\text{-}n\text{-}C_4H_9$、$n\text{-}C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2OCH_3$、$n\text{-}C_4H_9OCH_2CH_2OCHCH_3OCH_2CH_3$、$n\text{-}C_4H_9OCH_2CH_2O\text{-}t\text{-}C_4H_9$、$n\text{-}C_4H_9OCH_2CH_2OCHCH_3\text{-}O\text{-}i\text{-}C_4H_9$及其混合物。

3. 权利要求 1 的方法，其中每一烷基取代基具有 1 - 20 个碳原子的烷基铝及其混合物选自三乙基铝、三甲基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三辛基铝及其混合物。

4. 权利要求 3 的方法，其中微结构控制剂失活剂是三乙基铝。

5. 权利要求 1 的方法，其中在 0.1:1 到 2:1 的微结构控制剂失活剂与微结构控制剂之比下，将微结构控制剂失活剂加入到活性聚合物中。

共轭二烯嵌段(共)聚合物及其制备方法

技术领域

[0001]本发明涉及共轭二烯聚合物和共轭二烯共聚物嵌段，及其制备方法。本发明尤其涉及丁二烯和苯乙烯嵌段共聚物及其制备方法。

背景技术

[0002]共轭二烯聚合物，尤其是基于大于一种单体的嵌段共聚物形式的共轭二烯聚合物的制备是众所周知的。在合成工艺中，使用引发剂化合物引发一种单体的聚合。使反应进行一直到所有单体被消耗，从而导致活性均聚物。向该活性均聚物中添加化学上不同于第一种的第二种单体。第一聚合物的活性端充当连续聚合的位点，从而将第二种单体作为不同的嵌段引入到该线型聚合物内。如此生长的嵌段聚合物是活性的，直到被终止。

[0003]丁二烯和苯乙烯常用于制备这种聚合物。最常见的这些是具有丁二烯基中嵌段和苯乙烯端嵌段的苯乙烯和丁二烯二嵌段共聚物和三嵌段共聚物。在一些情况下，也可使用偶联剂偶联仍然活性的聚合物，来制备较高分子量的聚合物。在最常见的三嵌段共聚物生产中，在制备丁二烯中嵌段之后，将额外的苯乙烯加成到该分子上，形成苯乙烯端嵌段。这些聚合物常被称为 SBS 共聚物。这种聚合物常常是具有残留不饱和度的固体，但也可获得其中一些或所有的不饱和度被消除的氢化形式。

[0004]微结构控制嵌段共聚物内的共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物嵌段可能是重要的，因为在聚合物内控制的支化度可能是所需的。在丁二烯的情况下，若聚丁二烯或聚丁二烯嵌段全部是直链，如在1,4-聚丁二烯中一样，则当聚合物被氢化时，它将具有聚乙烯状结构和具有与这一结构相关的相应结晶度。若聚丁二烯或聚丁二烯嵌段被支化，如在 1,2-聚丁二烯中一样，则结晶度下降或消除，这样可在聚

合物内引入热塑性和弹性性能。

[0005]可使用微结构控制来制备基于仅仅单一单体的嵌段共聚物。在这种共聚物内的嵌段仅仅在单体物质的添加性质上不同。使用阴离子聚合技术，由二烯单体制备这类嵌段共聚物。若二烯单体是丁二烯，则可在没有添加微结构控制剂的情况下制备第一嵌段，所述微结构控制剂将提供主要是丁二烯 1,4-加成结果的片段。可在该点将微结构控制剂加入到该活性聚合物上并添加额外的丁二烯。丁二烯的第二嵌段的聚合结果是丁二烯的 1,2-加成较高。丁二烯的 1,2-加成常常被称为乙烯基加成，因为该产物引入乙烯基侧基到聚合物主链上。按照这一方式制备的双嵌段聚合物将具有衍生于丁二烯的嵌段，所述嵌段仅仅乙烯基含量不同。

[0006]共轭二烯聚合物的玻璃化转变温度(Tg)还受到微结构控制的影响。存在越多的 1,4-聚丁二烯结构，则所得丁二烯片段的 Tg 越低和该聚合物的使用温度越低。微结构也可影响与聚烯烃如聚丙烯和聚乙烯的熔体相容性。

[0007]特别地对于 SBS 热塑性塑料来说，希望该嵌段共聚物的微结构在聚丁二烯中嵌段内包括至少一些程度的支化或乙烯基含量。所得嵌段共聚物则可具有所需的热塑性和弹性性能，如较低的玻璃化转变温度(通常使用符号 Tg 表示)和硬度。这是本领域已知的且在参考文献如 Graafland 等的美国专利 No.5795944 中被公开。在该专利中公开了使用两种或多种剂量的微结构控制剂，紧密控制聚合物的乙烯基含量，在一些情况下，甚至改变中嵌段内不同区域内的乙烯基含量。也可通过偶联制备具有特定微结构的嵌段共聚物，如在 Van der Huizen 等的 EP0387947 中所述。

[0008]与常规的微结构控制技术相比，希望在制备共轭二烯聚合物和共轭二烯共聚物嵌段的领域内制备具有较高和较低这两种含量支化度的聚合物或共聚物嵌段。

发明内容

[0009]一方面，本发明涉及制备具有不同支化度的共轭二烯聚合

物或共聚物嵌段的方法，该方法包括在足以形成活性聚合物混合物的反应条件下，结合：(a)阴离子聚合位点；(b)共轭二烯单体；和(c)微结构控制剂；和在加完共轭二烯单体之前，在该工艺的某一点处，结合该活性聚合物混合物与微结构控制剂失活剂，以减少或消除微结构控制剂的影响。

[0010]另一方面，本发明涉及使用制备具有不同含量支化度的共轭二烯聚合物或共聚物嵌段的方法而制备的聚合物或共聚物嵌段，该方法包括在足以形成活性聚合物混合物的反应条件下，结合：(a)阴离子聚合位点；(b)共轭二烯单体；和(c)微结构控制剂；和在加完共轭二烯单体之前，在该工艺的某一点处，结合该活性聚合物混合物与微结构控制剂失活剂，以减少或消除微结构控制剂的影响。

[0011]又一方面，本发明涉及物质组合物，它包括通过阴离子聚合共轭二烯单体而制备的共轭二烯聚合物，该聚合物具有通式结构：

$B^1-B^2-B^3$

其中：B^1表示在不存在微结构控制剂的情况下制备的聚合物区域，B^2表示在存在微结构控制剂的情况下制备的聚合物区域，和B^3表示在存在微结构控制剂和微结构控制剂失活剂的情况下制备的聚合物区域。

[0012]本发明另一方面涉及物质组合物，它包括通过阴离子聚合共轭二烯单体而制备的共轭二烯嵌段共聚物，该聚合物具有通式结构：

$B^1-B^2-B^3$

其中：B^1表示乙烯基含量为3－50mol%的二烯聚合物嵌段，B^2表示乙烯基含量比B^1中的乙烯基含量大至少10%的二烯聚合物嵌段，和B^3表示乙烯基含量比B^1大但比B^2小的二烯聚合物嵌段。

实施本发明的模式

[0013]在优选的实施方案中，本发明涉及共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物嵌段。本发明的共轭二烯聚合物或共聚物嵌段可以是直链或径向的，且可在有或无偶联剂的情况下制备。在优选的实施方案中，本发明是例如在苯乙烯－丁二烯－苯乙烯共聚物中的共聚物嵌段，其

中使用本发明的方法制备丁二烯中嵌段。本发明包括该共聚物的氢化和未氢化形式这二者。

[0014]尽管本发明包括共轭二烯聚合物，但优选的实施方案是具有本发明的共轭二烯聚合物作为掺入到该嵌段共聚物内的嵌段的共聚物。本发明的嵌段共聚物的直链形式具有通式 AB，其中 B 是使用共轭二烯和本发明的方法制备的共聚物嵌段。A 是使用不同单体如苯乙烯制备的嵌段。

[0015]本发明的嵌段共聚物的径向形式具有通式 $(AB)_nX$。例如，当由乙烯基芳族单体和共轭二烯单体制备嵌段共聚物时，A 表示乙烯基芳族共聚物嵌段，B 表示共轭二烯共聚物嵌段，X 表示偶联剂的残基，和 n 大于 1，优选 2－40，更优选 2－5，最优选 2－4。

[0016]本发明的嵌段共聚物可具有递变嵌段结构。在递变嵌段共聚物中，每一嵌段应当主要含有仅仅一种组分，A 或 B。在每一嵌段中，非主要或次要组分的存在优选小于 50wt%，更优选小于 20wt%，最优选每一嵌段含有仅仅一种或者基本上仅仅一种组分，即 A 或 B。

[0017]使用溶液阴离子聚合技术制备本发明的共轭二烯聚合物或嵌段共聚物。使用该方法，通过使同时或按序聚合的一种或多种单体与阴离子聚合引发剂如第 IA 族金属，其烷基金属、酰胺、硅烷醇酸酯、萘基金属、联苯基或蒽基衍生物接触，从而制备本发明的聚合物或嵌段共聚物。优选地，在 10℃－150℃范围内的温度下，优选在 30℃－120℃范围内的温度下，使用在合适的溶剂中的有机碱金属(如锂或钠或钾)化合物。特别有效的阴离子聚合引发剂是具有通式 RLi_n 的有机锂化合物，其中 R 是具有 1－20 个碳原子的脂族、脂环族、芳族或烷基取代的芳烃基，和 n 是 1－4 的整数。对于在较高温度下的聚合来说，优选该有机锂引发剂，因为在升高的温度下其具有增加的稳定性。

[0018]尽管该单官能的引发剂优选用于本发明，但可使用其它多官能引发剂，尤其是小量的其它多官能引发剂与该单官能引发剂的混合物。存在可在本文中使用的许多多官能引发剂。优选间二异丙烯基苯的二仲丁基锂加合物，因为所牵涉的该试剂的成本相对低和相对容

易制备。1,1-二苯基乙烯、苯乙烯、丁二烯和异戊二烯一旦与零价碱金属接触，则将全部形成二锂(或二钠)引发剂。将与有机碱金属如锂形成双引发剂且在本发明的方法中起作用的又一化合物是得自于1,3-双(1-苯基乙烯基)苯(DDPE)与两当量烷基锂反应的加合物。

[0019]还已知产生有效的二锂引发剂的相关加合物衍生于DDPE的1,4-异构体。按照类似的方式，制备在芳环上具有烷基取代基的DDPE物质的类似物以提高锂加合物的溶解度是已知的。还使得成为良好的二锂引发剂的相关产物组衍生于双[4-(1-苯基乙烯基)苯基]醚、4,4′-双(1-苯基乙烯基)-1,1′-联苯和 2,2′-双[4-(1-苯基乙烯基)苯基]丙烷。例如，参见 L.H.Tung 和 G.Y.S.Lo, Macromolecules,1994,27,1680-1684(1994) 和美国专利 Nos.4172100、4196154、4182818 和 4196153。制备这些二锂引发剂的合适的烷基锂包括可商购的试剂，如仲丁基和正丁基锂，以及这些试剂的阴离子预聚物，聚苯乙烯基锂，聚丁二烯基锂，聚异戊二烯基锂等。

[0020]可用于本发明且可阴离子聚合的共轭二烯包括含有 4－12 个碳原子的那些共轭二烯，如 1,3-丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、甲基戊二烯、1,3-环己二烯、1,3-环戊二烯、1,3-环辛二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯等。含有 4－8 个碳原子的共轭二烯优选在这种聚合物中使用。可被共聚的链烯基芳烃包括乙烯基芳基化合物如苯乙烯，各种烷基取代的苯乙烯，烷氧基取代的苯乙烯，α-甲基苯乙烯，2-乙烯基吡啶，4-乙烯基吡啶，乙烯基萘，烷基取代的乙烯基萘等。可使用这些的混合物。优选地，共轭二烯是 1,3-丁二烯。

[0021]当本发明是共轭二烯聚合物时，使该共轭二烯单体与阴离子聚合引发剂接触，首先形成阴离子聚合位点。当它与额外的单体分子接触时，在该位点处发生聚合。若本发明是嵌段共聚物和所制备的第一嵌段是共轭二烯共聚物嵌段，则活性聚合物充当连续聚合的位点。

[0022]当本发明是嵌段聚合物，但该共轭二烯共聚物嵌段不是所

形成的第一嵌段时，则如上所述聚合不同于该共轭二烯单体的第一单体，和该嵌段充当连续聚合的阴离子聚合位点，从而将该共轭二烯单体作为不同的嵌段引入到线型聚合物内。在任何一个这些实施方案中，如此生长的嵌段共聚物是活性的，一直到被终止。

[0023]优选在 30℃－120℃的温度下，在烃溶剂中进行本发明的聚合方法。合适的溶剂包括直链和支链烃如戊烷、己烷、辛烷等，及其烷基取代的衍生物；脂环烃如环戊烷、环己烷、环庚烷等，及其烷基取代的衍生物；它的芳族和烷基取代的衍生物；芳族和烷基取代的芳烃如苯、萘、甲苯、二甲苯等；氢化芳烃如四氢化萘、萘烷等；及其混合物。

[0024]在聚合共轭二烯的本发明方法的实践中，在加完共轭二烯单体到活性聚合物混合物中之前的在该方法的某一点处，将微结构控制剂加入到该活性聚合物混合物中。通过合适地选择这些微结构控制剂的类型与用量来获得所需的乙烯基含量水平，所述微结构控制剂通常是路易斯碱化合物。这种化合物包括醚化合物和叔胺。实例包括环醚如四氢呋喃、四氢吡喃和 1,4-二噁烷；脂族、无环单醚如二乙醚、二甲醚和二丁醚，脂族聚醚如乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二乙醚和二甘醇二丁醚；1,2-二乙氧基丙烷；芳醚如二苯醚、邻二甲氧基苯和茴香醚；叔胺化合物如三乙胺、三丙胺、三丁胺；和其它化合物如 N,N,N′,N′-四甲基乙二胺、N,N-二乙基苯胺、吡啶和喹啉。

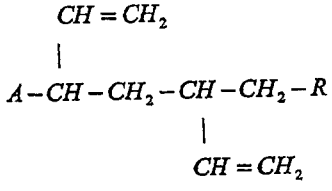
[0025]许多这些微结构控制剂对温度敏感，从而在不同温度下在二烯聚合物内产生各种不同量的乙烯基含量。因此，若在聚合物内要求恒定的乙烯基含量，则必须等温地进行聚合，或者当聚合温度增加时，必须添加额外的微结构控制剂。常常使用二乙醚，因为它不如其它化合物那样对温度敏感且不要求等温操作。然而，二乙醚具有缺点。在生产乙烯基含量方面，它不如其它醚那么有效和必须使用较大量的二乙醚。事实上，当聚合完成并从溶剂中回收聚合物时，所需的较大含量二乙醚要求从主溶剂，如环己烷中分离并回收，以便维持成本有

效的聚合工艺。分离二乙醚是增加成本的额外步骤，因为必须纯化并储存它以供再使用。

[0026]尽管可采用任何微结构控制剂实践本发明，但特别优选重质醚。例举的化合物包括：1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二乙氧基丙烷、邻二甲氧基苯、$n-C_4H_9OCH_2CH_2O-n-C_4H_9$、$n-C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2OCH_3$、$n-C_4H_9OCH_2CH_2OCHCH_3OCH_2CH_3$、$n-C_4H_9OCH_2CH_2O-t-C_4H_9$和$n-C_4H_9OCH_2CH_2OCHCH_3-O-i-C_4H_9$。与二乙醚相比，二醚类是更有效的微结构控制剂和可较小量地使用，因此不要求回收，其可使整个聚合工艺的操作成本较低。也可使用任何这些路易斯碱的结合。

[0027]在本发明的实践中，优选使用 10ppm－1000ppm 的重质醚微结构控制剂以实现本发明的共轭二烯聚合物或共聚物嵌段内所需的支化。更优选重质醚用作微结构控制剂。微结构控制剂可在加入到聚合混合物内的该试剂的不同剂量之间等分，或者视需要可在各点处添加不同的用量，或者可连续添加它。

[0028]当在聚合工艺如本发明的工艺中，使用以上所述用量的微结构控制剂时，所得聚合物或共聚物嵌段可具有比若不存在微结构控制剂的情况下制备的聚合物或共聚物嵌段显著更大的支化度。例如，当在不含微结构控制剂的情况下在阴离子聚合工艺中使用丁二烯时，所观察到的支化量通常为单体单元的 5－10％。支化百分数表示下述通式的部分聚合物或共聚物嵌段(显示出两种丁二烯单元的聚合产物)：



其中 A 是共聚物嵌段或氢和 R 是阴离子聚合位点、共聚物嵌段或氢。该结构表示两个 1,2-加成的反应产物。在不存在微结构控制剂的情况下，大部分未支化的聚合物或共聚物嵌段具有以下通式结构：

$A-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-R$

其中 A 是共聚物嵌段或氢和 R 是阴离子聚合位点、共聚物嵌段或

氢。该结构表示两个丁二烯单元的1,4-加成的产物。这种第二结构基本上更少支化，和当氢化时，比第一结构更多结晶，而第一结构的饱和变体弹性更大。

[0029]在以上所述的阴离子聚合工艺中，产生活性聚合物链、微结构控制剂、溶剂、副产物等的混合物(下称聚合物胶泥(cement))。在一个实施方案中，本发明涉及制备具有不同量支化度的共轭二烯聚合物或共聚物嵌段的方法，该方法包括在足以形成活性聚合物混合物的反应条件下，结合：(a)阴离子聚合位点；(b)共轭二烯单体；和(c)微结构控制剂；和在加完共轭二烯单体之前，在该工艺的某一点处，结合该活性聚合物混合物与微结构控制剂失活剂，以减少或消除微结构控制剂的影响。微结构控制剂失活剂优选烷基金属。

[0030]在本发明工艺的实践中，优选选择烷基金属微结构控制剂失活剂化合物中的烷基，以便它们不与活性聚合物链端交换。为此，从每一烷基取代基具有1－20个碳原子的烷基铝、锌和镁，及其混合物中选择烷基金属化合物。优选地，烷基金属选自三烷基铝、二烷基铝和二烷基锌化合物。优选的三烷基铝化合物是三乙基铝、三甲基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝和三辛基铝。最优选三乙基铝。优选的二烷基镁化合物是丁基乙基镁、二正丁基镁和二正己基镁。优选的二烷基锌化合物是二甲基锌、二乙基锌、二正丙基锌、二异丁基锌和二正丁基锌。

[0031]在制备嵌段共聚物中使用这些材料是Willis等的美国专利No.6391981的主题，其中公开了使用这种材料可显著降低用其形成的聚合物胶泥的粘度。聚合物胶泥粘度的下降可提供制备优点。使用这些材料也是2002年7月11日提交的美国临时申请号60/395139的主题，该专利涉及使用这些烷基金属材料制备的偶联的嵌段共聚物的偶联效率和性能的一些改进。

[0032]要加入到本发明工艺内的微结构控制剂失活剂的含量随着微结构控制剂效率的所需下降程度而变化。已观察到在丁二烯的聚合工艺中，当微结构控制剂是1,2-二甲氧基丙烷和微结构控制剂失活剂

是三乙基铝时，约 1:1 的微结构控制剂失活剂与微结构控制剂的摩尔比导致微结构控制剂仅仅约 50％有效。微结构控制剂失活剂与微结构控制剂的相互作用可能是可逆反应，这使得失活过程受平衡控制。微结构控制剂与失活剂之间不存在简单的化学计量关系可用于定量测量微结构受到影响的程度。可经验地测量失活剂的定量影响。当失活剂与微结构控制剂的当量比小于或等于 1 时将实现失活剂的最大效率。由于经济原因，大于 10 的失活剂与微结构控制剂的当量比不是优选的。

[0033]优选在共轭二烯的聚合完成之前，以每当量微结构控制剂计，在 0.1－10.0 当量微结构控制剂失活剂的浓度下将本发明的微结构控制剂失活剂加入到以上所述的胶泥中。更优选微结构控制剂失活剂与微结构控制剂的当量比为 0.5:1－2:1。当希望有效利用微结构控制剂失活剂时，最优选该比例为约 1:1。

[0034]在本发明的工艺过程中，可在共轭二烯单体的添加过程中的不同点处添加本发明的微结构控制剂失活剂。例如，若希望在聚合物或共聚物嵌段内具有初始的弹性更大区域，则可用适当的微结构控制剂引发反应并开始聚合，且直到已添加约 50％单体并引入到该活性聚合物内才添加微结构控制剂失活剂。也可在添加 25％单体时和在添加 75％单体时，和在添加除了 0％和 100％以外的任何点处添加微结构控制剂失活剂。

[0035]基于这一理念，在本发明方法的实践中，可制备独特的材料。在优选的实施方案中，本发明是一种物质组合物，所述物质组合物包括通过阴离子聚合共轭二烯单体而制备的共轭二烯聚合物，该聚合物具有以下通式结构：

$B^1-B^2-B^3$

其中：B^1表示在不存在微结构控制剂的情况下制备的聚合物区域，B^2表示在存在微结构控制剂的情况下制备的聚合物区域，和 B^3表示在存在微结构控制剂和微结构控制剂失活剂的情况下制备的聚合物区域。例如，可使用本发明的工艺制备这种材料，其中以三步制备共轭

二烯聚合物或共聚物嵌段：第一步不采用微结构控制剂，然后采用微结构控制剂，和最后采用微结构控制剂失活剂。所得共轭二烯聚合物或共聚物嵌段具有相对低支化度，或者若被氢化的话，高的结晶度的第一区域，具有相对高支化度的第二区域，和具有相对低支化度的第三区域。在本发明的实践中，可在没有使用偶联剂的情况下制备该实施方案，因此在各嵌段之间将不存在偶联剂残基。

[0036]当以共聚物形式制备并使用(多官能团)交联剂时，本发明的嵌段共聚物可具有下述结构：

$A-B^1-B^2-B^3-x-B^3-B^2-B^1-A$

或者

$[A-B^1-B^2-B^3-]_n-x$

其中：B^1表示在不存在微结构控制剂的情况下制备的聚合物区域，B^2表示在存在微结构控制剂的情况下制备的聚合物区域，和 B^3表示在存在微结构控制剂和微结构控制剂失活剂的情况下制备的聚合物区域，和 A 是使用不同单体例如苯乙烯制备的嵌段，和 x 是偶联剂的残基，或多官能团偶联剂，其中 n 大于 2。在可供替代的实施方案中，在将要聚合或者开始聚合时添加微结构控制剂，和在接近聚合最后时添加微结构控制剂失活剂。类似地，可以以大于一种剂量添加微结构控制剂或者微结构控制剂失活剂，在甚至更大的程度上改变共轭二烯嵌段的支化度。

[0037]在优选的实施方案中，本发明是使用共轭二烯和优选乙烯基芳族化合物制备的嵌段共聚物。可用于本发明工艺的合适的乙烯基芳族化合物包括具有 8－20 个碳原子的那些，和包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯及其混合物。优选的单乙烯基芳族化合物是苯乙烯、α-甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯，其中最优选苯乙烯。为了本发明的目的，苯乙烯嵌段共聚物是采用合适的乙烯基芳族化合物制备的任何嵌段共聚物聚合物。

[0038]当为嵌段共聚物形式时，本发明是苯乙烯嵌段共聚物。尽

管如此，但可使用本发明的方法制备任何形式的嵌段共聚物，这些嵌段共聚物是熟练制备这种嵌段共聚物的领域的普通技术人员已知有用的。例如，共轭二烯可与非苯乙烯的第二种单体共聚。使用大于一种共轭二烯单体生产具有大于一类衍生于共轭二烯的嵌段的嵌段共聚物也在本发明的范围内。

[0039]本发明的嵌段共聚物是二嵌段、三嵌段或甚至制备具有 3 或更多种不同类嵌段的共聚物。这些嵌段共聚物可使用或者不使用偶联剂来制备。分子量将随着该嵌段共聚物所打算的用途而变化。例如，当偶联时，本发明的偶联的苯乙烯嵌段共聚物的总的平均分子量优选在 2000－300000 道尔顿范围内。更优选，数均分子量为 3000－150000 道尔顿，和最优选 30000－100000 道尔顿。

[0040]可使用聚苯乙烯校正标准物，用凝胶渗透色谱法(GPC)测量在本说明书和权利要求中所指的数均分子量，如根据 ASTM 3536 进行。GPC 是公知的方法，其中根据分子尺寸分离聚合物，且首先洗脱最大的分子。使用可商购的聚苯乙烯分子量标准物校正该色谱。其它(嵌段)聚合物的分子量用苯乙烯的当量分子量表达。任选地，当聚合物的苯乙烯含量和二烯片段的乙烯基含量已知时，苯乙烯当量分子量可转化成真实分子量。所使用的检测器优选是紫外和折射指数检测器的组合。

[0041]可在其中这种聚合物有用的任何应用中使用本发明的嵌段共聚物。例如，本发明的嵌段共聚物尤其可在道路和屋顶应用中用作沥青添加剂和用作粘合剂和粘合剂的添加剂。它们可单独和与其它聚合物如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯结合使用以供生产模塑和挤塑产品如鞋袜和薄膜包装。也可使本发明的聚合物发泡以生产密度较低的泡沫产品。

[0042]在聚合物内存在烯烃双键使得它们易于被氧气攻击和因光化辐射而劣化；烯烃双键的饱和大大地改进环境稳定性和可改进颜色。因此，在制备之后，可氢化本发明的支化聚合物和嵌段共聚物。可使用熟练本领域的普通技术人员已知有用的任何工艺实现这种氢化。例如，美国专利 No. 3130237 教导通过使用一些钴络合物氢化不饱和化合

物。美国专利 No. 3205218 教导了利用镍或钴化合物和一些铝反应物的络合物氢化烯烃化合物。美国专利 No. 3113986 涉及并教导在一些金属烷醇盐和三烷基铝的反应产物存在下的氢化。美国专利 No. 3595942 教导了采用三烷基铝和金属烷醇盐或羧酸盐的反应产物，选择氢化嵌段共聚物。氢化优选是其中芳族不饱和度未被氢化的选择氢化。

[0043]本发明的聚合物也可任选地含有各种添加剂，如抗氧剂、流动促进剂、隔离剂、加工油、紫外吸收剂、光稳定剂或着色剂。优选地，以每 100 重量份嵌段共聚物计，在该聚合物组合物内存在的这些添加剂的用量不大于 5 重量份。

[0044]实施例

[0045]提供下述实施例阐述本发明。实施例不打算限制本发明的范围，和它们不应当被这样解释。含量以重量份或重量百分数计，除非另有说明。

[0046]实施例 1

[0047]将 1780g 环己烷引入到配有水循环夹套的 1 加仑(3.8 升)不锈钢高压釜中。然后将 200g 丁二烯和在 10g 环己烷内的 1.37g1,2-二乙氧基丙烷以及 4.9g25％的三乙基铝的己烷溶液引入到该高压釜中，并维持该温度在约 40℃下。然后将 13.0g10％仲丁基锂的环己烷溶液加入到该高压釜中。高压釜的温度维持在约 40℃下 180 分钟。在聚合期间的最后添加 4 毫升(ml)甲醇终止聚合。通过 ^{1}H NMR 测定所得聚合物样品的乙烯基含量为 40.9%。

[0048]对比例 I

[0049]将 1681g 环己烷引入到配有水循环夹套的 1 加仑(3.8 升)不锈钢高压釜中。然后将 200g 丁二烯引入到该高压釜中，并维持该温度在约 40℃下。将 99.35g 预先形成的二锂引发剂溶液(0.9N 锂含量，由二异丙烯基苯与仲丁基锂在二乙醚存在下反应而制备)引入到高压釜中。将充足的二乙醚引入到高压釜中，使二乙醚的浓度为 0.45%。高压釜的温度维持在 40℃下 180 分钟。通过 ^{1}H NMR 测定的所得聚合物样品的乙烯基含量为 23.6％。

[0050]对比例 II

[0051]将 1563g 环己烷引入到配有水循环夹套的 1 加仑(3.8 升)不锈钢高压釜中。然后将 200g 丁二烯、0.4g 在 20g 环己烷内的 1,2-二乙氧基丙烷和 120g 二乙醚引入到该高压釜中，并维持该温度在约 40℃下。将 92.7g 预先形成的二锂引发剂溶液(1.05N 锂含量，由二异丙烯基苯与仲丁基锂在二乙醚存在下反应而制备)引入到高压釜中。将充足的二乙醚引入到高压釜中，使二乙醚的浓度为 6.5%。高压釜的温度维持在 40℃下 180 分钟。通过 ^{1}H NMR 测定的所得聚合物样品的乙烯基含量为 49.6%。

[0052]实施例 2

[0053]基本上相同地重复对比例 II 的方法，所不同的是，使用 1386g 而不是 1563g 环己烷；28.07g 而不是 0g25%三乙基铝(TEA)的己烷溶液，和 232g 预先形成的二锂引发剂溶液(0.42N 锂含量，由二异丙烯基苯与仲丁基锂在二乙醚存在下反应而制备)而不是 92.7g 预先形成的二锂引发剂溶液(1.05N 锂含量，由二异丙烯基苯与仲丁基锂在二乙醚存在下反应而制备)制备聚合物，聚合时间段是 95 分钟而不是 40 分钟。通过 ^{1}H NMR 测定的所得聚合物样品的乙烯基含量为 41.7%。

[0054]对比例 III

[0055]将 1895g 环己烷引入到配有水循环夹套的 1 加仑(3.8 升)不锈钢高压釜中。然后将 100g 丁二烯引入到该高压釜中，并维持该温度在约 40℃下。将 6.4g11%仲丁基锂的环己烷溶液引入到该高压釜中。高压釜的温度维持在 40℃下 420 分钟。在聚合期间的最后，将 4ml 甲醇加入到该高压釜中终止聚合。通过 ^{1}H NMR 测定的所得聚合物样品的乙烯基含量为 14.2%。

[0056]对比例 IV

[0057]基本上相同地重复对比例 III 的方法，所不同的是，使用 1785g 而不是 1895g 环己烷；200g 而不是 100g 丁二烯；1.32g 而不是 0g 在约 10g 环己烷内的 1,2-二乙氧基丙烷；和 13.31g10wt%仲丁基锂

的环己烷溶液而不是 6.4g11％仲丁基锂的环己烷溶液制备聚合物，聚合时间段是 96 分钟而不是 420 分钟。通过 ^{1}H NMR 测定的所得聚合物样品的乙烯基含量为 73.2％。

[0058]这些实施例表明，在聚合过程中使用有效的微结构控制剂和微结构控制剂失活剂的结合产生具有中等量的乙烯基含量的聚合物，而如对比例 III 中一样不采用任何一种该物质，或者如对比例 I 中一样单独采用微结构控制剂失活剂进行的类似聚合，导致具有非常低乙烯基含量的聚合物。如对比例 IV 中一样在大量微结构控制剂存在下产生的聚合物具有非常高的乙烯基含量。

[0059]实施例 3

[0060]制备具有通式结构 B1-B2-B3 的本发明的共轭二烯聚合物，其中 B1 表示在不存在微结构控制剂情况下制备的聚合物区域，B2 表示在微结构控制剂二乙氧基丙烷(DEP)存在下制备的聚合物区域，和 B3 表示在微结构控制剂 DEP 和微结构控制剂失活剂 TEA 存在下制备的聚合物区域。

[0061]在氮气压力下，将 13.13g 10wt% s-BuLi(20mmol)的环己烷溶液加入到高压釜中，所述高压釜含有在 1680g 聚合级环己烷内的 100g 丁二烯。在 40℃下进行聚合，直到丁二烯被消耗(240min)，从而形成活性步骤 I 的聚合物胶泥。

[0062]从反应器中取出约 10ml 的相等份的活性步骤 I 的聚合物胶泥，并通过添加小量甲醇而终止。通过蒸发溶剂发现聚合物浓度(也称为在该分析样品内的固体含量)为 5.09wt%。该样品 B1 的 ^{1}H NMR 分析表明，乙烯基含量(也称为聚合物中丁二烯的 1,2-加成含量)为 7.4wt%。

[0063]用 1.35g 微结构控制剂 DEP 处理来自聚合步骤 I 的活性聚合物胶泥。将约 100g 丁二烯(100g)引入到反应器中，和在相同条件下的随后聚合导致聚合物片段 B2。

[0064]当在约 177 分钟之后完成第二步聚合时，从反应器中取出聚合物胶泥的小的等分试样，并通过添加甲醇终止。通过蒸发溶剂发

现在该分析样品内的聚合物浓度为 10.0wt%。该样品 B1-B2 的 ^{1}H NMR 分析表明，平均乙烯基含量为 44.6wt%。这是两个聚合物片段 B1 和 B2 的乙烯基含量的加权平均。使用下述方法计算片段 B2 的乙烯基含量：

1. 根据步骤 I 和步骤 II 的固体分析和在这些步骤的每一步骤最后反应器中内容物的重量，推导出步骤 II 的聚合物中 48.1wt%来自 B1 和该产物的 51.9wt%来自 B2 片段。那么，

2. 平均乙烯基步骤 II=(乙烯基 B1 × 0.481) + (乙烯基 B2 × 0.519)

3. 乙烯基 B2=((平均乙烯基步骤 II) - (乙烯基 B1 × 0.481))/0.519 = 79.1wt%

4. 该嵌段共聚物中的片段 B2 的乙烯基含量为 79.1wt%。

[0065]用 4.56g25wt%TEA(10mmol)的环己烷溶液(一种微结构控制剂失活剂）处理来自聚合步骤 II 中的活性聚合物胶泥。将约 100g 丁二烯引入到该反应器中，和随后的聚合导致片段 B3。

[0066]当在约 60 分钟之后完成第三步聚合时，从反应器中取出聚合物胶泥的小的等分试样，并通过添加甲醇终止。通过蒸发溶剂发现在第 III 步胶泥内的聚合物浓度为 13.8wt%。该样品 B1-B2-B3 的 ^{1}H NMR 分析表明，平均乙烯基含量为 52.3wt%。这是两个步骤 II(B1-B2)和步骤 III(B3)的乙烯基含量的加权平均。使用下述方法计算片段 B2 的乙烯基含量：

1. 根据步骤 II 和步骤 III 的固体分析和在这些步骤的每一步骤最后反应器中内容物的重量，推导出步骤 III 的聚合物中 68.7wt%来自 B1-B2 和该产物的 31.3wt%来自 B3 片段。那么，

2. 平均乙烯基步骤 III=(乙烯基 B1-B2 × 0.687) + (乙烯基 B3 × 0.313)

3. 乙烯基 B3=((平均乙烯基步骤 III) - (乙烯基 B1-B2 × 0.687))/0.313 = 69.2wt%

4. 该嵌段共聚物中的片段 B3 的乙烯基含量为 69.2wt%。

[0067]正如所预期的，不具有微结构改性剂的片段 B1 的聚合产生乙烯基含量非常低，7.4%的聚丁二烯。在微结构改性剂 DEP 存在下添

加聚丁二烯的第二嵌段，和正如所预期的，导致乙烯基含量非常高，79.1%的片段 B2。在引入 TEA 到反应器中之后制备聚丁二烯的第三嵌段，片段 B3。令人惊奇的是，该片段具有比片段 B2 低的乙烯基含量，69.2%。显然，所添加的 TEA 使在步骤 II 中添加的该微结构改性剂 DEP 失活。在三嵌段共聚物 B1-B2-B3 的制备中，TEA 充当有效的微结构控制剂失活剂。