



(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 I880975 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：109137914

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 30 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08F212/08 (2006.01)</i>	<i>C08F236/06 (2006.01)</i>
	<i>C08F2/06 (2006.01)</i>	<i>C08F2/38 (2006.01)</i>
	<i>C08F4/48 (2006.01)</i>	<i>C08L47/00 (2006.01)</i>
	<i>C09D147/00 (2006.01)</i>	<i>C09J147/00 (2006.01)</i>
	<i>C09K3/00 (2006.01)</i>	

(30)優先權：2020/05/21	中國大陸	202010437131.1
2020/10/28	中國大陸	202011176427.9

(71)申請人：大陸商中國石油化工科技開發有限公司(中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT COMPANY (CN)
中國大陸

(72)發明人：李建成 LI, JIANCHENG (CN)；徐林 XU, LIN (CN)；王雪 WANG, XUE (CN)；邵明波 SHAO, MINGBO (CN)

(74)代理人：花瑞銘

(56)參考文獻：

CN 1529721A

審查人員：吳侓宸

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

液體丁苯聚合物及其製備方法和應用以及組合物和聚合物塗層和膠粘劑和交聯劑

(57)摘要

本發明公開了液體丁苯聚合物及其製備方法和應用以及含有該液體丁苯聚合物的組合物、聚合物塗層、膠粘劑和交聯劑。根據本發明的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中的苯乙烯結構單元的含量為 15-30 重量百分比，丁二烯結構單元的含量為 70-85 重量百分比，1,2-結構單元的含量為 60-80 重量百分比；以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-60 重量百分比。由本發明的液體丁苯聚合物形成的塗層不僅對基材具有較高的剝離強度，而且具有改善的熱膨脹性能。

There is provided a liquid styrene-butadiene polymer, a preparation method and application thereof, and a composition, polymer coating, adhesive and crosslinking agent containing the liquid styrene-butadiene polymer. According to the liquid styrene-butadiene polymer of the present invention, based on the total amount of the liquid styrene-butadiene polymer, the content of the styrene structural unit in the liquid styrene-butadiene polymer is 15-30 weight percent, and the content of the butadiene structural unit is 70-85 weight percent, the content of 1,2-structure unit is 60-80 weight percent. Based on the total amount of 1,2-structural units in the liquid styrene-butadiene polymer, the content of cyclized 1,2-structural units is 20-60 weight percent. The coating formed by the liquid styrene-butadiene polymer of the present invention not only has higher peel strength to the substrate, but also has improved thermal expansion performance.



I880975

【發明摘要】

【中文發明名稱】 液體丁苯聚合物及其製備方法和應用以及組合物和聚合物塗層和膠黏劑和交聯劑

【英文發明名稱】 LIQUID STYRENE-BUTADIENE POLYMER, AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION, COMPOSITION, POLYMER COATING, ADHESIVE AND CROSSLINKING AGENT THEREOF

【中文】

本發明公開了液體丁苯聚合物及其製備方法和應用以及含有該液體丁苯聚合物的組合物、聚合物塗層、膠黏劑和交聯劑。根據本發明的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中的苯乙烯結構單元的含量為 15-30 重量百分比，丁二烯結構單元的含量為 70-85 重量百分比，1,2-結構單元的含量為 60-80 重量百分比；以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-60 重量百分比。由本發明的液體丁苯聚合物形成的塗層不僅對基材具有較高的剝離強度，而且具有改善的熱膨脹性能。

【英文】

There is provided a liquid styrene-butadiene polymer, a preparation method and application thereof, and a composition, polymer coating, adhesive and crosslinking agent containing the liquid styrene-butadiene polymer. According to the liquid styrene-butadiene polymer of the present invention, based on the total amount of the liquid styrene-butadiene polymer, the content of the styrene structural unit in the liquid styrene-butadiene polymer is 15-30 weight percent, and the content of the butadiene structural unit is 70-85 weight percent, the content of 1,2-structure unit is 60-80 weight percent. Based on the

total amount of 1,2-structural units in the liquid styrene-butadiene polymer, the content of cyclized 1,2-structural units is 20-60 weight percent. The coating formed by the liquid styrene-butadiene polymer of the present invention not only has higher peel strength to the substrate, but also has improved thermal expansion performance.

【發明說明書】

【中文發明名稱】 液體丁苯聚合物及其製備方法和應用以及組合物和聚合物塗層和膠黏劑和交聯劑

【英文發明名稱】 LIQUID STYRENE-BUTADIENE POLYMER, AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION, COMPOSITION, POLYMER COATING, ADHESIVE AND CROSSLINKING AGENT THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種液體丁苯聚合物及其製備方法和應用；本發明還涉及含有所述液體丁苯聚合物的組合物；本發明進一步涉及含有所述液體丁苯聚合物和所述組合物的聚合物塗層、膠黏劑和交聯劑。

【先前技術】

【0002】 液體丁苯聚合物是一種數均分子量為500-10000的黏稠狀可流動聚合物，在樹脂改性劑、增塑劑、助劑、照相材料、膠黏劑、水性塗料、電泳塗料、電絕緣材料、燒結黏合劑等方面有著廣泛應用。

【0003】 按照微觀結構分類，液體丁苯聚合物可以分為無規液體丁苯聚合物和嵌段液體丁苯聚合物。

【0004】 液體丁苯聚合物一般採用陰離子溶液聚合工藝，但分子量的調節嚴重依賴於催化劑用量，通過陰離子溶液聚合工藝製備低分子量液體丁苯聚合物時，存在催化劑用量大，催化劑分離困難的問題；並且，陰離子聚合過程中使用的結構調節劑對聚合物微觀結構的調節能力對溫度十分敏感，通過陰離子溶液聚合工藝製備低分子量液體丁苯聚合物時，實

現微觀結構的穩定可控十分困難。另外，丁二烯和苯乙烯的競聚率差別較大，實現丁二烯和苯乙烯完全無規共聚獲得無規液體丁苯聚合物存在較大的技術難度。然而，1,2-結構單元含量、苯乙烯結構單元含量、分子量及其分佈對液體丁苯聚合物的性能影響顯著。

【0005】 液體丁苯聚合物具有介電常數低、介電損耗小的特點，在通訊技術領域具有良好的應用前景，但是現代通訊技術的發展對通訊材料提出了更高的要求，因此，解決液體丁苯聚合物製備過程中存在的技術問題，獲得具有更優異性能的液體丁苯聚合物滿足通訊技術的快速發展具有十分重要的意義。

【發明內容】

【0006】 針對液體丁苯聚合物溶液聚合工藝存在的難以穩定地對液體丁苯聚合物的微觀結構進行控制的技術問題，本發明的發明人對液體丁苯聚合物的陰離子聚合工藝進行了深入的研究，開發出了一種能有效地對液體丁苯聚合物的微觀結構進行調控的聚合方法，並對液體丁苯聚合物的微觀結構進行優化，獲得了一種性能改進的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物形成的塗層顯示出改善的熱膨脹性能。在此基礎上完成了本發明。

【0007】 根據本發明的第一個方面，本發明提供了一種液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中的苯乙烯結構單元的含量為 15-30 重量百分比，丁二烯結構單元的含量為 70-85 重量百分比，1,2-結構單元的含量為 60-80 重量百分比；以該液體丁苯聚合

物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-60 重量百分比。

【0008】 根據本發明的第二個方面，本發明提供了一種液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-60 重量百分比，該液體丁苯聚合物的線性熱膨脹係數為 $45-80 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ 。

【0009】 根據本發明的第三個方面，本發明提供了一種製備液體丁苯聚合物的方法，該方法包括：在陰離子聚合反應條件下，將 1,3-丁二烯和苯乙烯與結構調節劑和陰離子聚合引發劑在聚合溶劑中接觸，得到含有丁苯聚合物的聚合反應溶液，所述接觸在 $85-130^\circ\text{C}$ 的溫度下進行，所述結構調節劑含有成分 A 和成分 B，所述成分 A 為叔胺，所述成分 B 為鹼金屬醇鹽，所述成分 B 與所述成分 A 的莫耳比為 0.1-0.5 : 1，所述聚合溶劑含有脂雜環溶劑。

【0010】 根據本發明的第四個方面，本發明提供了一種由本發明第二個方面所述的方法製備的液體丁苯聚合物。

【0011】 根據本發明的第五個方面，本發明提供了一種組合物，該組合物含有液體丁苯聚合物以及至少一種添加劑，所述液體丁苯聚合物為本發明第一個方面或者第四個方面所述的液體丁苯聚合物。

【0012】 根據本發明的第六個方面，本發明提供了一種聚合物塗層，該聚合物塗層含有本發明第一個方面或者第四個方面所述的液體丁苯聚合物、或者本發明第五個方面所述的組合物。

【0013】 根據本發明的第七個方面，本發明提供了一種膠黏劑，該膠黏劑含有本發明第一個方面或者第四個方面所述的液體丁苯聚合物、或者本發明第五個方面所述的組合物。

【0014】 根據本發明第八個方面，本發明提供了一種交聯劑，該交聯劑含有本發明第一個方面或者第四個方面所述的液體丁苯聚合物、或者本發明第五個方面所述的組合物。

【0015】 根據本發明的第九個方面，本發明提供了根據本發明第一個方面或者第四個方面所述的液體丁苯聚合物、或者根據本發明第五個方面所述的組合物作為交聯劑、膠黏劑或電絕緣材料的用途。

【0016】 根據本發明的液體丁苯聚合物具有良好的性能，由本發明的液體丁苯聚合物形成的塗層不僅對基材具有較高的剝離強度，而且具有改善的熱膨脹性能，在通訊技術領域具有廣泛的應用前景。

【實施方式】

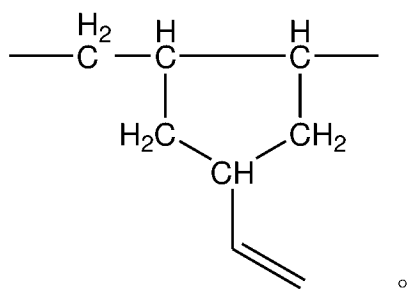
【0017】 在本文中所披露的範圍的端點和任何值都不限於該精確的範圍或值，這些範圍或值應當理解為包含接近這些範圍或值的值。對於數值範圍來說，各個範圍的端點值之間、各個範圍的端點值和單獨的點值之間，以及單獨的點值之間可以彼此組合而得到一個或多個新的數值範圍，這些數值範圍應被視為在本文中具體公開。

【0018】 本發明中，術語“液體丁苯聚合物”是指在 25°C 且 1 標準大氣壓下具有流動性的丁苯聚合物。

【0019】 本發明中，術語“苯乙烯結構單元”是指由苯乙烯單體聚合形成的結構單元，術語“丁二烯結構單元”是指由丁二烯單體聚合形成的結構單元。本發明中，聚合物中苯乙烯結構單元和丁二烯結構單元的含量採用核磁共振波譜法測定。

【0020】 本發明中，術語“1,2-結構單元”是指 1,3-丁二烯以 1,2-聚合方式形成的結構單元，1,2-結構單元的含量也可以稱為乙炔基含量。本發明中，聚合物中 1,2-結構單元的含量採用核磁共振波譜法測定。

【0021】 本發明中，術語“環化 1,2-結構單元”是指相鄰的兩個 1,2-結構單元中的乙炔基鍵合成五元環，具體結構如下所示：



【0022】 本發明中，聚合物中環化 1,2-結構單元的含量採用核磁共振波譜法測定。

【0023】 本發明中，術語“苯乙烯嵌段”是指該嵌段中的結構單元均衍生自苯乙烯，且該嵌段中結構單元的數目為 5 以上。本發明中，聚合物中苯乙烯嵌段的含量採用核磁共振波譜法測定。

【0024】 本發明中，核磁共振波譜法的具體測試方法為：採用 Bruker AVANCE400 型超導核磁共振波儀 ($^1\text{H-NMR}$) 測試， ^1H 核的共振頻率為 300.13MHz，譜寬為 2747.253Hz，脈衝寬度為 5.0 μs ，資料點為 16K，樣品管直徑為 5mm，溶劑為氘代氯仿 (CDCl_3)，樣品濃度為 15% (mg/mL)，

測試溫度為常溫（為 25°C），掃描次數為 16 次，以四甲基矽烷化學位移為 0ppm 定標。

【0025】 本發明中，分子量和分子量分佈指數（ M_w/M_n ）採用凝膠滲透色譜分析測定，具體測試方法為：採用日本東曹公司的 HLC-8320 型凝膠滲透色譜儀，色譜柱為 TSKgel SuperMultiporeHZ-N，標準柱為 TSKgel SuperMultiporeHZ，溶劑為色譜純四氫呋喃（THF），以窄分佈聚苯乙烯為標準樣品，將聚合物樣品配製成濃度為 1mg/mL 的四氫呋喃溶液，進樣量為 10.00 μ L，流速為 0.35mL/min，測試溫度為 40.0°C。

【0026】 本發明中，聚合物的動力黏度參照 GBT10247-2008 中規定的毛細管法測定，其中，採用尺寸號為 5 的烏氏黏度計在 45°C 的溫度下測定。

【0027】 本發明中，聚合物中金屬元素的含量採用等離子體法測定，具體測試方法為：採用美國珀金埃爾默（PE）公司 Optima 8300 型全譜直讀 ICP 光譜儀，配備中階梯光柵、固態檢測器、紫外光區和可見光區雙光路雙固態檢測器，採用平板等離子體技術；儀器指令引數如下：高頻功率 1300W，等離子氣流量 15L/min，霧化氣流量 0.55L/min，輔助氣流量 0.2L/min，蠕動泵速 1.50mL/min，積分時間 10s，等離子體軸向觀測。樣品製備方法如下：準確稱取樣品 2.000g 於瓷坩堝中，置於高溫電阻爐內逐級升溫至 500°C，灰化完全後取出，加 5mL 10 體積百分比稀硝酸，在電熱板上緩慢加熱直至完全溶解，溶液蒸至盡乾，加入 1mL 濃硝酸，轉入 50mL 容量瓶中，並用水定容，同時製備試劑空白溶液。

【0028】 本發明中，玻璃化轉變溫度採用差示掃描量熱法測定，具體測試方法為：採用 TA-2980 DSC 差示掃描量熱儀，按照 GB/T 29611-2013 中規定的方法測定，升溫速率為 20°C /min。

【0029】 本發明中，線性熱膨脹係數按照 GB/T 36800.2-2018 中規定的方法，採用熱機械分析法（TMA）測定。

【0030】 根據本發明的第一個方面，本發明提供了一種液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中的苯乙烯結構單元的含量為 15-30 重量百分比，丁二烯結構單元的含量為 70-85 重量百分比，1,2-結構單元的含量為 60-80 重量百分比；以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-60 重量百分比。

【0031】 根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中的苯乙烯結構單元的含量為 15-30 重量百分比，例如可以為：15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或者 30 重量百分比。根據本發明的液體丁苯聚合物，以液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中的苯乙烯結構單元的含量優選為 18-28 重量百分比，更優選為 20-26 重量百分比，丁二烯結構單元的含量優選為 72-82 重量百分比，更優選為 74-80 重量百分比。

【0032】 根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，1,2-結構單元的含量為 60-80 重量百分比，例如可以為 60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、

74、75、76、77、78、79 或者 80 重量百分比。優選地，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，1,2-結構單元的含量為 65-80 重量百分比。更優選地，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，1,2-結構單元的含量為 68-75 重量百分比。

【0033】 根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-60 重量百分比，例如 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59 或者 60 重量百分比。優選地，以根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 25-58 重量百分比。更優選地，以根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 30-55 重量百分比。進一步優選地，以根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 40-50 重量百分比。根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物，環化 1,2-結構單元與 1,2-結構單元的莫耳比優選為 0.4-0.9 : 1，更優選為 0.5-0.7 : 1。

【0034】 根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物為 1,3-丁二烯與苯乙烯的無規共聚物。根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物，苯乙烯嵌段的含量低。一般地，根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物中，以丁苯聚合物的總重量為基準，苯乙烯嵌段的含量可以為 0.1 重量百分比以下，優選為 0.05 重量百分比以下。

【0035】 根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物，該液體丁苯聚合物的數均分子量 (M_n) 可以為 2000-7000，優選為 2500-6500，更優選為 3500-4500。根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物不僅具有適於成型的分子量，而且分子量分佈窄。一般地，根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物的分子量分佈指數 (M_w/M_n) 可以為 1-1.15，優選為 1-1.1，更優選為 1-1.09。

【0036】 根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物，該液體丁苯聚合物在 45°C 時的動力黏度可以為 230-700 泊(P)，優選為 300-600P，更優選為 400-500P。

【0037】 根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中金屬元素的重量含量為 200ppm 以下，優選為 100ppm 以下，更優選為 50ppm 以下，進一步優選為 20ppm 以下。

【0038】 根據本發明第一個方面所述的液體丁苯聚合物，該液體丁苯聚合物的玻璃化轉變溫度(T_g)為-40°C 至-10°C，優選為-30°C 至-15°C。

【0039】 根據本發明的第二個方面，本發明提供了一種液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-60 重量百分比，該液體丁苯聚合物的線性熱膨脹係數為 $45-80 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ ，優選為 $45-75 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ ，更優選為 $50-70 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ ，進一步優選為 $55-65 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ 。

【0040】 根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中的苯乙烯結構單元的含量

為 15-30 重量百分比，例如可以為：15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或者 30 重量百分比。根據本發明的液體丁苯聚合物，以液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中的苯乙炔結構單元的含量優選為 18-28 重量百分比，更優選為 20-26 重量百分比，丁二烯結構單元的含量優選為 72-82 重量百分比，更優選為 74-80 重量百分比。

【0041】 根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，1,2-結構單元的含量為 60-80 重量百分比，例如可以為 60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79 或者 80 重量百分比。優選地，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，1,2-結構單元的含量為 65-80 重量百分比。更優選地，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，1,2-結構單元的含量為 68-75 重量百分比。

【0042】 根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-60 重量百分比，例如 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59 或者 60 重量百分比。優選地，以根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 25-58 重量百分比。更優選地，以根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 30-55 重量百分比。進一步優選地，以根據本發明第二個方面

所述的液體丁苯聚合物的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 40-50 重量百分比。根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，環化 1,2-結構單元與 1,2-結構單元的莫耳比優選為 0.4-0.9 : 1，更優選為 0.5-0.7 : 1。

【0043】 根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物為 1,3-丁二烯與苯乙烯的無規共聚物。根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，苯乙烯嵌段的含量低。一般地，根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物中，以丁苯聚合物的總重量為基準，苯乙烯嵌段的含量可以為 0.1 重量百分比以下，優選為 0.05 重量百分比以下。

【0044】 根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，該液體丁苯聚合物的數均分子量 (M_n) 可以為 2000-7000，優選為 2500-6500，更優選為 3500-4500。根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物不僅具有適於成型的分子量，而且分子量分佈窄。一般地，根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物的分子量分佈指數 (M_w/M_n) 可以為 1-1.15，優選為 1-1.1，更優選為 1-1.09。

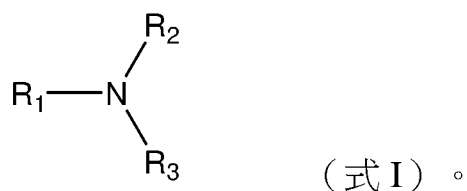
【0045】 根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，該液體丁苯聚合物在 45°C 時的動力黏度可以為 230-700P，優選為 300-600P，更優選為 400-500P。

【0046】 根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中金屬元素的重量含量為 200ppm 以下，優選為 100ppm 以下，更優選為 50ppm 以下，進一步優選為 20ppm 以下。

【0047】 根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，該液體丁苯聚合物的玻璃化轉變溫度(T_g)為 -40°C 至 -10°C ，優選為 -30°C 至 -15°C 。

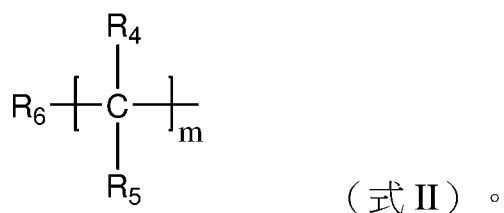
【0048】 根據本發明的第三個方面，本發明提供了一種液體丁苯聚合物的製備方法，該方法包括：在陰離子聚合反應條件下，將 1,3-丁二烯和苯乙烯與結構調節劑和陰離子聚合引發劑在聚合溶劑中接觸，得到含有丁苯聚合物的聚合反應溶液，所述接觸在 $85-130^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進行，所述結構調節劑含有成分 A 和成分 B，所述成分 A 為選自叔胺中的一種或兩種以上，所述成分 B 為選自鹼金屬醇鹽中的一種或兩種以上，所述成分 B 與所述成分 A 的莫耳比為 0.1-0.5 : 1，所述聚合溶劑含有脂雜環溶劑。

【0049】 在一種優選的實施方式中，所述成分 A 為選自式 I 所示的化合物中的一種或兩種以上。



【0050】 式 I 中， R_2 和 R_3 相同或不同，各自獨立地為 C_1-C_6 的烷基。

【0051】 式 I 中， R_1 為式 II 所示的一價基團，



【0052】 式 II 中， m 為 1-5 的整數，例如可以為：1、2、3、4 或者 5。

【0053】 式 II 中， R_4 和 R_5 相同或不同，各自獨立地為氫原子或者 C_1-C_6 的烷基，優選為氫原子。

【0054】 式 II 中， R_6 為 $-NR_7R_8$ 、或者 C_3-C_6 的氧雜環烷基， R_7 和 R_8 相同或不同，各自獨立地為 C_1-C_6 的烷基。

【0055】 式 I 和式 II 中， C_1-C_6 的烷基包括 C_1-C_6 的直鏈烷基和 C_3-C_6 的支鏈烷基，其具體實例可以包括但不限於：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、異丁基、叔丁基、正戊基、異戊基、叔戊基、新戊基和正己基。

【0056】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，在一種優選實施方式中，所述成分 A 為 N,N,N',N' -四甲基乙二胺和/或 N,N -二甲基四氫糠胺。根據本發明第三個方面所述的製備方法，在一種特別優選的實施方式中，所述成分 A 為 N,N,N',N' -四甲基乙二胺。

【0057】 在一種優選的實施方式中，所述成分 B 為選自式 III 所示的化合物中的一種或兩種以上。



式 III 中， R_9 為 C_1-C_{20} 的烷基、具有含雜原子取代基的 C_1-C_{20} 的烷基或者 C_6-C_{30} 的芳基，

M_1 為鹼金屬原子，例如可以為 Li 、 Na 或者 K ，優選為 Na 。

【0058】 M_1 為鹼金屬原子，例如可以為 Li 、 Na 或者 K ，優選為 Na 。

【0059】 式 III 中， C_1-C_{20} 的烷基包括 C_1-C_{20} 的直鏈烷基和 C_3-C_{20} 的支鏈烷基，其具體實例可以包括但不限於：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、異丁基、叔丁基、正戊基及其異構體、正己基及其異構體、正庚基及其異構體、正辛基及其異構體、正壬基及其異構體、正癸基及其異構體、十一烷基及其異構體、十二烷基及其異構體、十三烷基

及其異構體、十四烷基及其異構體、十五烷基及其異構體、十六烷基及其異構體、十七烷基及其異構體、十八烷基及其異構體、十九烷基及其異構體和二十烷基及其異構體。

【0060】 式 III 中，具有含雜原子取代基的 C_1-C_{20} 的烷基中的取代基優選為含雜原子的環烷基，所述雜原子的具體實例可以包括但不限於氧原子、硫原子或氮原子。在一種優選的實施方式中，所述含雜原子的取代基中的雜原子為氧原子，所述含雜原子的取代基為含氧原子的環烷基，例如：環氧乙烷取代基、環氧丙烷取代基、環氧丙烷取代基、四氫呋喃取代基、或者環氧戊烷取代基。

【0061】 式 III 中， C_6-C_{30} 的芳基的具體實例可以包括但不限於：苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、鄰乙苯基、間乙苯基、對乙苯基、鄰叔丁基苯基、間叔丁基苯基、對叔丁基苯基、對十二烷基苯基、2,4-二正丁基苯基、對正丙基苯基和 2,4-二乙基苯基。

【0062】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，所述成分 B 優選為四氫糠醇鈉、叔戊氧基鈉、叔丁氧基鈉、正己醇鈉和薄荷醇鈉中的一種或兩種以上。

【0063】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，成分 B 與成分 A 的莫耳比為 0.1-0.5 : 1，優選為 0.15-0.45 : 1，更優選為 0.2-0.4 : 1。

【0064】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，所述結構調節劑的用量可以根據單體（即，1,3-丁二烯和苯乙烯）和/或陰離子聚合引發劑的用量進行調整。相對於 1 莫耳陰離子聚合引發劑，所述成分 A 的用量可

以為 0.5-2 莫耳，優選為 0.7-1.5 莫耳。相對於 1 莫耳陰離子聚合引發劑，所述成分 B 的用量可以為 0.15-0.5 莫耳，優選為 0.2-0.4 莫耳。

【0065】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，所述陰離子聚合引發劑優選為有機鋰引發劑，更優選為有機單鋰化合物，進一步優選為式 IV 所示的化合物，



式 IV 中， R_{10} 為 C_1-C_6 的烷基、 C_3-C_{12} 的環烷基、 C_7-C_{14} 的芳烷基或者 C_6-C_{12} 的芳基。

【0066】 式 IV 中， C_1-C_6 的烷基包括 C_1-C_6 的直鏈烷基和 C_3-C_6 的支鏈烷基，其具體實例可以包括但不限於：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、異丁基、叔丁基、正戊基、異戊基、叔戊基、新戊基和正己基。

【0067】 式 IV 中， C_3-C_{12} 的環烷基的具體實例可以包括但不限於：環丙基、環戊基、環己基、4-甲基環己基、4-乙基環己基、4-正丙基環己基和 4-正丁基環己基。

【0068】 式 IV 中， C_7-C_{14} 的芳烷基的具體實例可以包括但不限於：苯基甲基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基正丁基、苯基叔丁基、苯基異丙基、苯基正戊基和苯基正丁基。

【0069】 式 IV 中， C_6-C_{12} 的芳基的具體實例可以包括但不限於：苯基、萘基、4-甲基苯基和 4-乙基苯基。

【0070】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，所述陰離子聚合引發劑的具體實例可以包括但不限於：乙基鋰、正丙基鋰、異丙基鋰、正

丁基鋰、仲丁基鋰、叔丁基鋰、苯基鋰、2-萘基鋰、4-丁基苯基鋰、4-甲基苯基鋰、環己基鋰和 4-丁基環己基鋰中的一種或兩種以上。優選地，所述陰離子聚合引發劑為正丁基鋰和/或仲丁基鋰，更優選地，所述陰離子聚合引發劑為正丁基鋰。

【0071】 所述陰離子聚合引發劑的用量可以根據預期的液體丁苯聚合物的分子量進行選擇。優選地，所述陰離子聚合引發劑的用量使得製備的液體丁苯聚合物的數均分子量為 2000-7000，優選為 2500-6500，更優選為 3500-4500。根據預期的聚合物分子量大小確定陰離子聚合引發劑的具體用量的方法是本領域技術人員熟知的，本文不再詳述。

【0072】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，所述聚合溶劑含有脂雜環溶劑。術語“脂雜環”是指環上至少一個碳原子被雜原子取代的環烷烴。所述脂雜環中的雜原子可以為氧原子、氮原子或者硫原子，優選為氧原子。所述聚合溶劑可以為選自四氫呋喃、環氧環戊烷、環氧環己烷和 1,4-二氧六環中的一種或兩種以上。所述聚合溶劑可以單獨使用，也可以混合使用。在一種優選的實施方式中，所述聚合溶劑為脂雜環溶劑，更優選為氧雜環烷烴。在一種特別優選的實施方式中，所述聚合溶劑為四氫呋喃。

【0073】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，以聚合溶劑和單體（即，1,3-丁二烯和苯乙烯）的總量為基準，單體含量可以為 1-20 重量百分比，優選為 1.5-15 重量百分比，更優選為 2-10 重量百分比，進一步優選 3-8 重量百分比。本發明中，單體含量是指進行聚合反應之前，以聚

合溶劑、1,3-丁二烯和苯乙烯的總量為基準確定的 1,3-丁二烯和苯乙烯的總重量百分含量。

【0074】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，將 1,3-丁二烯和苯乙烯與結構調節劑和陰離子聚合引發劑在 85-130°C 的溫度下于聚合溶劑中接觸，從而進行陰離子聚合反應。優選地，將 1,3-丁二烯和苯乙烯與結構調節劑和陰離子聚合引發劑在 85°C 至 110°C 的溫度下進行接觸，從而進行陰離子聚合反應。更優選地，將 1,3-丁二烯和苯乙烯與結構調節劑在 88°C 至 100°C 的溫度下進行接觸。進一步優選地，將 1,3-丁二烯和苯乙烯與結構調節劑在 88°C 至 95°C 的溫度下進行接觸。

【0075】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，陰離子聚合反應可以在 0.005-1.5MPa 的壓力下進行，更優選在 0.1-1MPa 的壓力下進行，進一步優選在 0.2-0.6MPa 的壓力下進行。本發明中，壓力均指表壓。聚合反應的時間可以根據聚合反應進行的溫度進行選擇，一般可以為 10-60min，優選為 20-40min。

【0076】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，陰離子聚合反應在由非活性氣體形成的氣氛中進行。所述非活性氣體是指在聚合條件下與反應物、反應生成物以及溶劑均不發生化學相互作用的氣體，例如：氮氣和/或零族元素氣體（如氬氣）。

【0077】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，該製備方法還可以包括：脫除所述聚合反應混合液中的至少部分金屬離子，得到純化聚合反應混合液。可以將所述聚合反應混合液進行洗滌，從而脫除至少部分金屬離子。

【0078】 在一種優選的實施方式中，脫除所述聚合反應混合物中的至少部分金屬離子的方法包括：將所述聚合反應混合液與洗滌液混合，從混合物中分離出油相，所述洗滌液為水或者含有酸的水溶液。在該優選的實施方式中，所述酸優選為無機酸，更優選為硫酸、硝酸、鹽酸和碳酸中的一種或兩種以上。在所述酸為碳酸時，可以通過向聚合反應混合液與水的混合物中通入二氧化碳氣體和/或向聚合反應混合液中添加乾冰，從而形成碳酸。

【0079】 在該優選的實施方式的一個更為優選的實例中，所述洗滌液包括第一洗滌液和第二洗滌液，所述第一洗滌液為含有酸 I 的水溶液，所述第二水溶液為含有酸 II 的水溶液，所述酸 I 為硫酸、鹽酸和硝酸中的一種或兩種以上，所述酸 II 為碳酸，脫除所述聚合反應混合液中的至少部分金屬離子的方法包括：將聚合反應混合液與第一洗滌液混合，得到第一混合物，從第一混合物中分離出第一油相，脫除所述第一油相中的至少部分聚合溶劑，得到液體丁苯聚合物粗產品；在二氧化碳的存在下，將所述第一油相與水混合，得到第二混合物，從第二混合物中分離出第二油相，脫除所述第二油相中的至少部分揮發性成分，得到液體丁苯聚合物。在該更為優選的實例中，所述第一洗滌液與單體（即，1,3-丁二烯和苯乙烯）的重量比優選為 1-5：1，更優選為 2-4：1，所述第一洗滌液中的酸 I 與陰離子聚合引發劑的莫耳比優選為 0.1-1.5：1，更優選為 0.2-1：1，所述酸 I 以 H^+ 計；所述第二洗滌液與單體（即，1,3-丁二烯和苯乙烯）的重量比為 1-2：1，所述第二洗滌液中的酸 II 與陰離子聚合引發劑的莫耳比優選為 0.1-1.5：1，所述酸 II 以 H^+ 計。

【0080】 根據本發明第三個方面所述的製備方法中使用的各種試劑優選在使用前採用本領域的常規方法進行精製，以除去其中的雜質（特別是水分）。對試劑進行精製的方法是本領域所公知的，本文不再贅述。

【0081】 根據本發明第三個方面所述的製備方法，可以通過間歇聚合方式實施，也可以通過連續聚合方式實施，沒有特別限定。

【0082】 根據本發明的第四個方面，本發明提供了一種由本發明第三個方面所述的方法製備的液體丁苯聚合物。

【0083】 採用本發明第三個方面所述的方法製備的液體丁苯聚合物，不僅具有高的 1,2-結構單元含量，而且部分 1,2-結構單元形成環狀結構。採用含有本發明第三個方面所述的方法製備的液體丁苯聚合物的原料形成的塗層顯示出更為優異的熱膨脹性能。

【0084】 根據本發明的第五個方面，本發明提供了一種組合物，該組合物含有液體丁苯聚合物以及至少一種添加劑，其中，所述液體丁苯聚合物為本發明第一個方面、第二個方面或者第三個方面所述的液體丁苯聚合物。

【0085】 所述添加劑可以為能賦予組合物新性能和/或改善組合物已有性能的物質。作為一個優選的實例，所述添加劑含有抗氧劑。所述抗氧劑可以為常規選擇，例如，所述抗氧劑可以為酚類和/或胺類抗氧劑。具體地，所述抗氧劑可以為 4,6-二辛基硫代甲基鄰甲酚、四[3-(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)丙酸]季戊四醇酯（即，抗氧劑 264）、亞磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯（即，抗氧劑 168）、3-(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯（即，抗氧劑 1076）、2,6-二叔丁基對甲酚、叔丁基鄰苯二酚和 2,2'-

亞甲基-雙(4-甲基-6-叔丁基苯酚)中的一種或兩種以上。相對於 100 重量份的液體丁苯聚合物，所述抗氧劑的含量可以為 0.005-2 重量份，優選為 0.01-1 重量份。

【0086】 根據本發明的第六個方面，本發明提供了一種聚合物塗層，該聚合物塗層含有本發明第一個方面、第二個方面或第四個方面所述的液體丁苯聚合物、或者本發明第五個方面所述的組合物。

【0087】 根據本發明的聚合物塗層不僅對基材具有較高的附著力，而且根據本發明的聚合物塗層具有降低的熱膨脹係數，顯示出改善的熱膨脹性能。

【0088】 根據本發明的第七個方面，本發明提供了一種膠黏劑，該膠黏劑含有本發明第一個方面、第二個方面或第四個方面所述的液體丁苯聚合物、或者本發明第五個方面所述的組合物。

【0089】 根據本發明的第八個方面，本發明提供了一種交聯劑，該交聯劑含有本發明第一個方面、第二個方面或第四個方面所述的液體丁苯聚合物、或者本發明第五個方面所述的組合物。

【0090】 根據本發明的第九個方面，本發明提供了本發明第一個方面、第二個方面或第四個方面所述的液體丁苯聚合物、或者本發明第五個方面所述的組合物作為交聯劑、膠黏劑或電絕緣材料的應用。

【0091】 以下將結合實施例對本發明進行詳細描述，但並不因此限制本發明的範圍。

【0092】 在沒有特別說明的情況下，常溫和室溫均表示 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

【0093】 以下實施例和對比例中，聚合物的微觀結構採用 Bruker AVANCE400 型超導核磁共振波儀 ($^1\text{H-NMR}$) 測定， ^1H 核的共振頻率為 300.13MHz，譜寬為 2747.253Hz，脈衝寬度為 5.0 μs ，資料點為 16K，樣品管直徑為 5mm，溶劑為氘代氯仿 (CDCl_3)，樣品濃度為 15% (W/V)，測試溫度為常溫，掃描次數為 16 次，以四甲基矽烷化學位移為 0ppm 定標。

【0094】 以下實施例和對比例中，聚合物的分子量和分子量分佈指數採用凝膠滲透色譜分析測定，凝膠滲透色譜分析採用日本東曹公司的 HLC-8320 型凝膠滲透色譜儀，色譜柱為 TSKgel SuperMultiporeHZ-N，標準柱為 TSKgel SuperMultiporeHZ，溶劑為色譜純四氫呋喃 (THF)，以窄分佈聚苯乙烯為標準樣品，將聚合物樣品配製成品質濃度為 1mg/mL 的四氫呋喃溶液，進樣量為 10.00 μL ，流速為 0.35mL/min，測試溫度為 40.0 $^{\circ}\text{C}$ 。

【0095】 以下實施例和對比例中，聚合物的玻璃化轉變溫度採用 TA-2980 DSC 差示掃描量熱儀按照 GB/T 29611-2013 中規定的方法測定，升溫速率為 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

【0096】 以下實施例和對比例中，聚合物在 45 $^{\circ}\text{C}$ 的動力黏度 (黏度@45 $^{\circ}\text{C}$) 參照 GBT10247-2008 中規定的毛細管法測定，其中，採用尺寸號為 5 的烏氏黏度計在 45 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下測定。

【0097】 以下實施例和對比例中，涉及以下化學試劑：

抗氧劑 264、抗氧劑 168 和抗氧劑 1076 購自國藥試劑公司；

環己烷：購自國藥試劑公司，純度 > 99.9%，分子量篩浸泡 15 天，

含水量低於 5ppm (重量含量)；

苯乙烯：聚合級，購自為燕山石化；

1,3-丁二烯：聚合級，購自燕山石化；

正丁基鋰：購自百靈威試劑公司，為 1.6 mol/L 的己烷溶液；

2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 (DTHFP)：購自百靈威試劑公司，分析純；

四氫糠基乙基醚 (ETE)：購自百靈威試劑公司，分析純；

N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TMEDA)：購自百靈威試劑公司，分析純；

叔戊氧基鈉 (STA)：購自百靈威試劑公司，1.4 mol/L 四氫呋喃溶液；

十二烷基苯磺酸鈉 (SDBS)：購自百靈威試劑公司，分析純，配製成 0.2 mol/L 四氫呋喃溶液；

四氫糠醇鈉 (THFOA)：購自伊諾凱試劑公司，1.0 mol/L 四氫呋喃溶液；

薄荷醇鈉 (SMT)：購自伊諾凱試劑公司，1.0 mol/L 四氫呋喃溶液；

N,N-二甲基四氫糠胺 (THNN)：購自百靈威試劑公司，分析純；

硫酸：購自百靈威試劑公司，濃度為 98 重量百分比，用水配製成 20 重量百分比溶液；

硝酸：購自國藥試劑公司，濃度為 68 重量百分比，用水配製成 20 重量百分比溶液。

實施例 1

【0098】 本實施例用於說明本發明的液體丁苯聚合物及其製備方法。

【0099】 (1)在氮氣保護下，向 5L 反應器中加入四氫呋喃(THF)、結構調節劑 1、結構調節劑 2、1,3-丁二烯和苯乙烯（種類和用量見表 1 所示，表 1 中所列用量均以純化合物計量），控制反應器內的溫度為表 1 列出的聚合反應溫度，向反應器中加入設計量的正丁基鋰（具體用量如表 1 所示，表 1 中所列用量均以純化合物計量）；並在表 1 所列溫度和壓力下進行陰離子溶液聚合反應，得到含有丁苯聚合物的聚合反應混合液。

【0100】 (2)向步驟(1)得到的聚合反應混合液中添加水和酸（具體用量和酸的種類在表 2 中列出，表 2 中所列用量均以純化合物計量），攪拌 15 分鐘後，進行靜置分層，分離出水相，將得到的油相進行減壓蒸餾，得到液體聚丁二烯粗品。

【0101】 (3)向步驟(2)得到的液體聚丁二烯粗品中添加水，伴隨攪拌通入二氧化碳氣體（水和二氧化碳的具體用量在表 2 中列出），然後靜置分層，分離出水相，將得到的油相進行減壓蒸餾，向蒸餾殘餘物中添加抗氧劑（具體用量和種類在表 2 中列出），得到含有根據本發明的液體丁苯聚合物的組合物 BS1，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

實施例 2-13

【0102】 實施例 2-13 用於說明本發明的液體丁苯聚合物及其製備方法。

【0103】 實施例2-13採用與實施例1相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（1）在表1所示的條件進行反應，步驟（2）和步驟（3）在表2所示的條件下對步驟（1）得到的含有丁苯聚合物的聚合反應混合液進行處理，從而分別得到含有根據本發明的液體丁苯聚合物的組合物BS2-BS13，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表3中列出。

實施例 14

【0104】 本實施例用於說明本發明的液體丁苯聚合物及其製備方法。

【0105】 採用與實施例1相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，製備方法的步驟（2）中水的用量為80g，得到含有根據本發明的液體丁苯聚合物的組合物BS14，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表3中列出。

實施例 15

【0106】 本實施例用於說明本發明的液體丁苯聚合物及其製備方法。

【0107】 採用與實施例1相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（2）中硫酸的用量為8mmol，得到含有根據本發明的液體丁苯聚合物的組合物BS15，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表3中列出。

實施例 16

【0108】 本實施例用於說明本發明的液體丁苯聚合物及其製備方法。

【0109】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，不進行步驟（3），得到含有根據本發明的液體丁苯聚合物的組合物 BS16，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

實施例 17

【0110】 本實施例用於說明本發明的液體丁苯聚合物及其製備方法。

【0111】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（2）中所用的酸為硝酸，以 H^+ 計算，硝酸的莫耳用量與實施例 1 中的硫酸的莫耳用量相同，得到含有根據本發明的液體丁苯聚合物的組合物 BS17，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

實施例 18

【0112】 本實施例用於說明本發明的液體丁苯聚合物及其製備方法。

【0113】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（1）中，聚合反應的溫度為 $85^{\circ}C$ 。得到含有根據本發明的液體丁苯聚合物的組合物 BS18，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 1

【0114】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（1）中聚合溫度為 $40^{\circ}C$ ，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS1，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 2

【0115】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟(1)中不加入 TMEDA，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS2，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 3

【0116】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟(1)中不加入四氫糠醇鈉，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS3，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 4

【0117】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟(1)中，四氫呋喃用等量的環己烷代替，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS4，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 5

【0118】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟(1)中，採用等量的環己烷代替 THF 作為溶劑，採用等量的 DTHFP 代替 TMEDA，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS5，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 6

【0119】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟(1)中，採用等量的環己烷代替 THF 作為溶劑，採用等量的 DTHFP 代替 TMEDA，不加入 THFOA，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS6，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 7

【0120】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（1）中，採用等量的環己烷代替 THF 作為溶劑，採用等量的 DTHFP 代替 TMEDA，不加入 THFOA，聚合溫度為 20°C，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS7，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 8

【0121】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（1）中，採用等量的環己烷代替 THF 作為溶劑，採用等量的 ETE 代替 TMEDA，採用等量的 SDBS 代替 THFOA，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS8，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 9

【0122】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（1）中，不加入 TMEDA，聚合溫度為 20°C，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS9，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 10

【0123】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（1）中，THFOA 的用量為 2mmol，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS10，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 11

【0124】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（1）中，採用等量的環己烷代替 THF，採用等量的 ETE 代替 TMEDA，不加入 THFOA，聚合溫度為 50°C，得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS11，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

對比例 12

【0125】 採用與實施例 1 相同的方法製備液體丁苯聚合物，不同的是，步驟（1）中，聚合溫度為 70°C。得到含有液體丁苯聚合物的組合物 DBS12，其中，液體丁苯聚合物的結構性質參數在表 3 中列出。

【0126】 表 1

實施例	1	2	3	4	5	6	7
聚合溶劑種類	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF
聚合溶劑用量/g	2300	2300	2300	2300	2300	2300	2300
1,3-丁二烯用量/g	77	77	77	77	77	77	77
苯乙烯用量/g	19	19	19	19	19	19	19
正丁基鋰用量/mmol	25	27	22	25	25	25	25
調節劑 1 種類	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA
調節劑 1 用量/g	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	4.3
調節劑 2 種類	THFOA	THFOA	THFOA	SMT	SMT	STA	STA
調節劑 2 用量/mmol	7.5	8.1	6.6	6.2	10	7.5	7.5
聚合反應溫度/°C	90	90	90	90	90	90	90
聚合反應壓力/MPa	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
聚合反應時間/min	30	30	30	30	30	20	20

【0127】 表 1（續表）

實施例	8	9	10	11	12	13
聚合溶劑種類	THF	THF	THF	THF	THF	THF
聚合溶劑用量/g	2300	2300	2300	2300	2300	2300
1,3-丁二烯用量/g	77	77	77	77	72	77
苯乙烯用量/g	19	19	19	19	24	19
正丁基鋰用量/mmol	25	25	38	16	25	25
調節劑 1 種類	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	THNN
調節劑 1 用量/g	3.0	3.0	4.4	1.9	3.0	3.0
調節劑 2 種類	STA	STA	STA	STA	STA	THFOA
調節劑 2 用量/mmol	7.5	7.5	11.4	4.8	7.5	7.5
聚合反應溫度/°C	110	130	90	90	90	90

聚合反應壓力/MPa	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
聚合反應時間/min	30	30	30	30	30	30

【0128】 表 2

實施例	步驟(2)水 用量/g	步驟(2)酸 用量/mmol	步驟(3)水 用量/g	步驟(3)二氧化碳 用量/mmol	抗氧劑種類	抗氧劑用 量/g
1	200	硫酸 15	150	10	抗氧劑 264	0.04
2	200	硫酸 16	150	11	抗氧劑 168	0.04
3	200	硫酸 13	150	9	抗氧劑 1076	0.04
4	200	硫酸 15	150	10	抗氧劑 264	0.04
5	200	硫酸 15	150	10	抗氧劑 264	0.04
6	200	硫酸 15	150	10	抗氧劑 264	0.04
7	200	硫酸 15	150	10	抗氧劑 264	0.04
8	200	硫酸 18	150	12	抗氧劑 264	0.04
9	200	硫酸 12	150	8	抗氧劑 264	0.04
10	200	硫酸 23	150	15	抗氧劑 168	0.04
11	200	硫酸 10	150	7	抗氧劑 168	0.04
12	200	硫酸 15	150	10	抗氧劑 264	0.04
13	200	硫酸 15	150	10	抗氧劑 264	0.04

【0129】 表 3

編號	M _n	M _w /M _n	1,2-結構 單元含 量 重量%	環狀 1,2- 結構單元 含 量 重量%	苯乙烯結 構單元含 量 重量%	苯乙烯嵌 段含 量 重量%	黏度 @45°C	Tg °C	金屬重量 含 量 ppm
實施例 1	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	11
實施例 2	3587	1.06	70.9	44.8	20.1	0	331	-24	13
實施例 3	4406	1.05	72.6	46.7	20.0	0	438	-18	8
實施例 4	3902	1.03	71.1	41.3	20.1	0	406	-23	12
實施例 5	3908	1.08	72.2	48.6	20.1	0	405	-20	14
實施例 6	3912	1.05	67.2	38.7	20.2	0	407	-24	9
實施例 7	3882	1.07	71.5	47.4	20.1	0	403	-22	13
實施例 8	3914	1.06	65.1	48.3	20.1	0.03	407	-27	12
實施例 9	3942	1.07	61.2	54.2	20.0	0	427	-32	15
實施例 10	2542	1.05	70.5	43.2	20.1	0	233	-30	17
實施例 11	6268	1.06	72.4	44.8	20.1	0	674	-12	11
實施例 12	3896	1.06	72.6	46.3	25.2	0	453	-22	13
實施例 13	3902	1.06	70.3	33.7	20.1	0	403	-21	9
實施例 14	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	67
實施例 15	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	64
實施例 16	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	114
實施例 17	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	18
實施例 18	3884	1.06	72.1	39.8	20.0	0	402	-21	17
對比例 1	3886	1.05	78.1	15.3	20.1	0	397	-15	14
對比例 2	3874	1.06	68.4	12.4	20.1	0.04	402	-25	13

對比例 3	3882	1.12	59.2	10.7	20.1	0.2	418	-35	16
對比例 4	3927	1.16	67.4	16.8	20.2	0.03	401	-25	18
對比例 5	3914	1.02	64.2	5.7	20.1	0.1	399	-28	17
對比例 6	3874	1.03	63.8	0	20.1	0.4	396	-28	19
對比例 7	3886	1.04	72.4	0	20.0	0.1	402	-22	21
對比例 8	3892	1.04	58.7	0	20.2	0.4	399	-36	24
對比例 9	3884	1.06	73.8	4.6	20.0	0	402	-20	26
對比例 10	3914	1.09	63.7	17.4	20.1	0	398	-29	21
對比例 11	3902	1.03	68.3	0	20.1	0.2	401	-23	24
對比例 12	3892	1.06	75.2	18.3	20.0	0	399	-17	19

【0130】 通過表 3 可以看出，根據本發明的液體丁苯聚合物，不僅具有較高的 1,2-結構單元含量，而且部分 1,2-結構單元形成環狀結構。同時，根據本發明的液體丁苯聚合物具有適宜的分子量和動力黏度，並且分子量分佈窄。

測試例

【0131】 採用實施例 1-18 製備得到的組合物 BS1 至 BS18，將其均勻塗布於銅箔表面，塗層厚度為 0.8mm，在 120°C 交聯固化 2 小時，採用 IPC-TM-650 2.4.08C 中規定的方法測定剝離強度，按照 GB/T 36800.2-2018 中規定的方法採用熱機械分析法（TMA）測定線性熱膨脹係數，實驗結果在表 4 中列出。

測試對比例

【0132】 採用與測試例相同的方法對對比例 1-12 製備得到的組合物 DBS1 至 DBS12 的剝離強度和熱膨脹係數進行測定，實驗結果在表 4 中列出。

【0133】 表 4

組合物編號	剝離強度 (N/mm)	線性熱膨脹係數 (10^{-6} m/m/°C)
BS1	1.12	61.6
BS2	1.10	62.4

BS3	1.14	60.8
BS4	1.11	66.8
BS5	1.13	59.6
BS6	1.06	71.2
BS7	1.11	60.4
BS8	1.02	64.8
BS9	0.86	69.6
BS10	1.03	65.6
BS11	1.07	63.6
BS12	1.14	64.4
BS13	1.09	73.6
BS14	1.10	62.8
BS15	1.12	61.6
BS16	1.09	61.6
BS17	1.11	62.4
BS18	1.11	67.6
DBS1	1.17	97.2
DBS2	1.04	106.0
DBS3	0.79	108.8
DBS4	1.05	101.6
DBS5	0.94	115.2
DBS6	0.92	116.4
DBS7	1.11	114.0
DBS8	0.77	117.6
DBS9	1.14	113.2
DBS10	0.95	99.2
DBS11	1.01	114.8
DBS12	1.14	85.2

【0134】 從表 4 的結果可以看出，根據本發明第二個方面所述的液體丁苯聚合物，能在保持較高的剝離強度的情況下，表現出更低的熱膨脹係數。

【0135】 以上詳細描述了本發明的優選實施方式，但是，本發明並不限於此。在本發明的技術構思範圍內，可以對本發明的技術方案進行多種簡單變型，包括各個技術特徵以任何其它的合適方式進行組合，這些簡單變型和組合同樣應當視為本發明所公開的內容，均屬於本發明的保護範圍。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中的苯乙烯結構單元的含量為 15-30 重量百分比，丁二烯結構單元的含量為 70-85 重量百分比，

以該液體丁苯聚合物的總量為基準，1,2-結構單元的含量為 68-80 重量百分比；

以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-50 重量百分比。

【請求項2】 如請求項 1 所述的液體丁苯聚合物，其中，以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 30-50 重量百分比。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的液體丁苯聚合物，其中，該液體丁苯聚合物的數均分子量為 2000-7000；該液體丁苯聚合物的分子量分佈指數為 1-1.15。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的液體丁苯聚合物，其中，該液體丁苯聚合物在 45°C 時的動力黏度為 230-700P。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述的液體丁苯聚合物，其中，以該液體丁苯聚合物的總量為基準，該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的含量為 68-75 重量百分比。

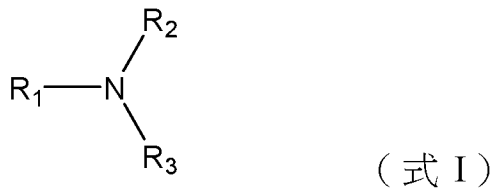
【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述的液體丁苯聚合物，其中，該液體丁苯聚合物為無規共聚物。

【請求項7】 一種液體丁苯聚合物，以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 20-50 重量百分比，以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，1,2-結構單元的含量為 68-80 重量百分比，該液體丁苯聚合物的線性熱膨脹係數為 $45-80 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ 。

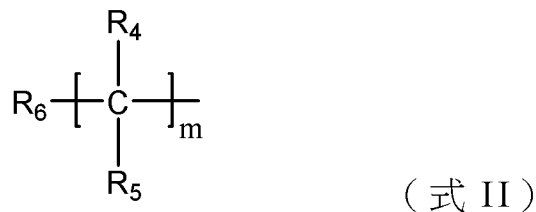
【請求項8】 如請求項 7 所述的液體丁苯聚合物，其中，以該液體丁苯聚合物中 1,2-結構單元的總量為基準，環化 1,2-結構單元的含量為 30-50 重量百分比。

【請求項9】 一種製備液體丁苯聚合物的方法，該方法包括：在陰離子聚合反應條件下，將 1,3-丁二烯和苯乙烯與結構調節劑和陰離子聚合引發劑在聚合溶劑中接觸，得到含有丁苯聚合物的聚合反應溶液，所述接觸在 $85-130^\circ\text{C}$ 的溫度下進行，所述結構調節劑含有成分 A 和成分 B，所述成分 A 為叔胺，所述成分 B 為鹼金屬醇鹽，所述成分 B 與所述成分 A 的莫耳比為 0.1-0.5 : 1，所述聚合溶劑含有脂雜環溶劑。

【請求項10】 如請求項 9 所述的方法，其中，所述成分 A 為選自式 I 所示的化合物中的一種或兩種以上，

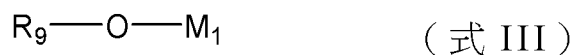


式 I 中， R_2 和 R_3 相同或不同，各自獨立地為 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基， R_1 為式 II 所示的一價基團，



式 II 中， m 為 1-5 的整數， R_4 和 R_5 相同或不同，各自獨立地為氫原子或者 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基， R_6 為 $-\text{NR}_7\text{R}_8$ 或者 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 的氧雜環烷基， R_7 和 R_8 相同或不同，各自獨立地為 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基。

【請求項11】 如請求項 9 或 10 所述的方法，其中，所述成分 B 為選自式 III 所示的化合物中的一種或兩種以上，



式 III 中， R_9 為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基、具有含雜原子取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基、或者 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 的芳基，

M_1 為鹼金屬原子。

【請求項12】 如請求項 9 或 10 所述的方法，其中，所述成分 B 與所述成分 A 的莫耳比為 0.15-0.45 : 1。

【請求項13】 如請求項 12 所述的方法，其中，相對於 1 莫耳陰離子聚合引發劑，所述成分 B 的用量為 0.15-0.5 莫耳。

【請求項14】 如請求項 9 或 10 所述的方法，其中，所述接觸在 88°C 至 100°C 的溫度下進行。

【請求項15】 如請求項 9 或 10 所述的方法，其中，所述陰離子聚合引發劑的用量使得製備的液體丁苯聚合物的數均分子量為 2000-7000。

【請求項16】 如請求項 9 或 10 所述的方法，其中，所述聚合溶劑為四氫呋喃。

【請求項17】 一種由請求項 9-16 中任意一項所述的方法製備的液體丁苯聚合物。

【請求項18】 一種組合物，該組合物含有液體丁苯聚合物以及至少一種添加劑，所述液體丁苯聚合物為請求項 1-8 和 17 中任意一項所述的液體丁苯聚合物。

【請求項19】 如請求項 18 所述的組合物，其中，所述添加劑含有抗氧劑。

【請求項20】 一種聚合物塗層，該聚合物塗層含有請求項 1-8 和 17 中任意一項所述的液體丁苯聚合物、或者請求項 18 和 19 中任意一項所述的組合物。

【請求項21】 一種膠黏劑，該膠黏劑含有請求項 1-8 和 17 中任意一項所述的液體丁苯聚合物、或者請求項 18 和 19 中任意一項所述的組合物。

【請求項22】 一種交聯劑，該交聯劑含有請求項 1-8 和 17 中任意一項所述的液體丁苯聚合物、或者請求項 18 和 19 中任意一項所述的組合物。

【請求項23】 一種請求項 1-8 和 17 中任意一項所述的液體丁苯聚合物、或者請求項 18 和 19 中任意一項所述的組合物作為交聯劑、膠黏劑或電絕緣材料的用途。