



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92104353.8

[51] Int.Cl⁵

C08F 36/04

[43] 公开日 1993年1月6日

[22]申请日 92.6.5

[30]优先权

[32]91.6.10 [33]GB [31]9112419.8

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 M·J·C·M·科波斯

J·C·M·范德阿伦德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 董嘉扬

C08F 2/44

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 制备聚合物的方法

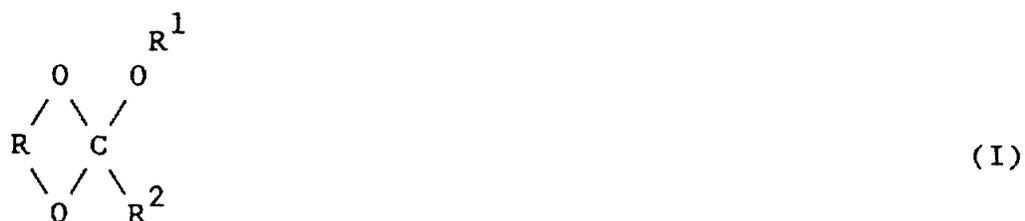
[57]摘要

本发明涉及结构改性的基于共轭二烯的聚合物的制备方法,该方法是在惰性烃稀释剂中使至少一种共轭二烯聚合,反应是在有机碱金属引发剂和具有下列通式的特定的化合物存在下进行的。

<21>

权 利 要 求 书

1. 制备结构改性的基于共轭二烯的聚合物的方法,该方法包括使至少一种共轭二烯在惰性烃稀释剂中进行聚合,聚合过程是在有有机碱金属引发剂化合物和具有下列通式 I 的化合物存在的条件下进行的,



式 I 中 R 是桥键中含 2—4 个碳原子的亚烷基桥基, R¹ 是含 1—10 个碳原子的烷基, R² 是烃基或 H。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 R 的桥键中含有 4 个碳原子。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中 R¹ 中含碳原子数不超过 4 的低级烷基。

4. 根据权利要求 1—3 中任何一项所述的方法,其中 R¹ 是乙基。

5. 根据权利要求 1—4 中任何一项所述的方法,其中 R² 表示

甲基。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中通式 I 的化合物是 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二氧杂环庚烷。

7. 根据权利要求 1-6 中任何一项所述的方法,其中通式 I 化合物的用量(以单体和烃稀释剂的总重为基准计算)为 10-1000ppm 范围,以 50-850ppm 较好。

8. 根据权利要求 1-7 中任何一项所述的方法,其中烃稀释剂是环己烷。

9. 根据权利要求 1-8 中任何一项所述的方法,其中的有机碱金属引发剂是烷基锂化合物。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中烷基锂化合物是仲丁基锂。

11. 根据权利要求 1-10 中任何一项所述的方法,其中共轭二烯是 1,3-丁二烯或异戊二烯。

12. 根据权利要求 1-11 中任何一项所述的方法,其中除了至少一种共轭二烯外,至少还有一种单亚烷基芳香族化合物作为单体存在。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中单亚烷基芳香族化合物是苯乙烯。

14. 根据权利要求 1-13 中任何一项所述的方法,其中的聚合物是选自由 *BIB*, *SBS* 和 *SIS* 组成的一组三嵌段共聚物,*BIB*,

SBS 和 **SIS** 如前定义。

15. 2-乙氧基-2-甲基-4-乙基-1,3-二氧戊环。

16. 制备如权利要求 15 所述的化合物的方法,其中包括原乙酸三乙酯与 1,2-丁二醇的反应,该反应是在酸性催化剂存在下,在加热并除去副产物乙醇的条件下进行的。

17. 根据权利要求 1-14 中任何一项所述方法制备的基于共轭二烯的聚合物。

制备聚合物的方法

本发明涉及在有机锂引发剂存在下,基于至少一种或多种共轭二烯的聚合物的制备方法特别是涉及在结构改性剂存在下制备这类聚合物的方法,也涉及由此制得的化合物。

在有机锂引发剂和结构改性剂的条件存在下制备基于共轭二烯的聚合物的方法是已知的,而且一般是在由一种或多种烃溶剂化合物组成的反应介质中进行,这类烃溶剂化合物包括诸如直链、支链或环状脂族化合物,或者芳香族化合物。

由上述方法制备的共轭二烯均聚物和共聚物其一般特征为,通过1,2-或3,4-加成而聚合的共轭二烯单元平均占到约60%或更多。在下面的叙述中,把聚合物中通过1,2-或3,4-加成反应聚合的二烯单元的百分数称作乙烯基含量。另一方面,在不存在结构改性剂的情况下制备的相应聚合物中,乙烯基含量平均范围不超过10%左右。

过去提出的许多结构改性剂,如广为推荐的二甘醇二甲醚,在使用中往往有使聚合反应过早终止和/或干扰活性聚合物偶合反应的倾向。这两种作用的结果,使制得的聚合物比没有这种改性剂时所得

到的分子量分布更宽,与此同时所达到的单体转化率和/或偶合效率比较低。

虽然不打算拘泥于任何理论或理论讨论,但可以推测,这类问题的原因可能在于阴离子催化聚合反应对是否有质子性或其它极性化合物存在的敏感性,这类化合物能与活性聚合物反应,在下面的叙述中将这类化合物称作能与聚合物反应的化合物。例如能与聚合物反应的化合物可以在聚合过程中,由于极性结构改性剂不够稳定而当场形成。已经发现单乙二醇和多乙二醇的某些烷基醚,尤其是甲基醚,会发生这种情况。生成能与聚合物反应的化合物的另一个潜在的来源是水蒸汽蒸馏这一步,这一步骤一般是在聚合物制备完成后用来分离溶剂馏分,这种溶剂馏分在以后的聚合过程中重复使用。在水蒸汽蒸馏条件下,一些极性改性剂可能会转化成一种或多种能与聚合物反应的化合物。如果这种化合物与欲分离出的烃溶剂具有几乎相同的沸点,而且与水基本上不混溶,那么它最终将和烃溶剂进入同一馏分中。因而这种污染的烃溶剂在返回聚合物制备阶段之前要进行纯化以除去能与聚合物反应的化合物,这当然在经济上是没有吸引力的。可能导致在水蒸汽蒸馏中形成能与聚合物反应的化合物(它们包含有循环使用的烃溶剂馏分的潜在污染物)的一组结构改性剂是原酸酯类,例如美国专利说明书第 3,580,895 号所述。

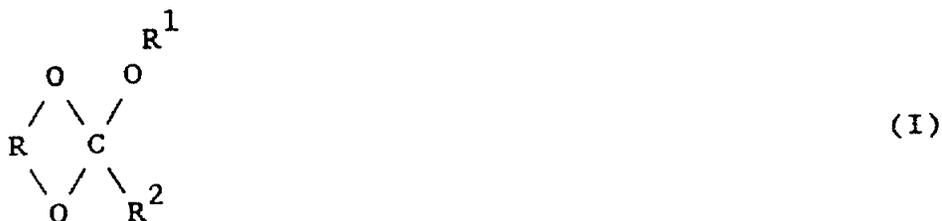
在聚合和/或水蒸汽蒸馏中稳定得多的一类结构改性剂是常用的环醚。这类环醚的例子包括四氢呋喃,但已知该化合物只有在高浓

度时才有效,而且从工业规模的应用看,并不是很有吸收力的化合物;这类环醚中还包括环状结构中的—O—C—O—基团的环醚。可是,在美国专利说明书第 3,288,872 号中提到,所有环状结构中含—O—C—O—基团的环醚都严重抑制用有机碱金属引发的共轭二烯聚合,从而使环醚不能在实际中应用。

由此可以得出结论,迫切需要寻求一种制备结构改性的基于共轭二烯的聚合物的改进方法,所述的聚合物就是通过阴离子催化聚合过程制得的,乙烯基含量与采用一种或多种上述结构改性剂制备的聚合物可以相比拟的聚合物,而且其中基本上不含前面提到的能与聚合物反应的化合物。因此本发明的所着眼的问题是开发一种制备所述结构改性的共轭二烯聚合物的方法,这种方法不会像前面提到的那样由于存在或形成能与聚合物反应的化合物而出现麻烦。

经过广泛的研究和实验,出人意料地发现,在有选定的取代二氧戊环类型化合物存在下进行阴离子催化聚合反应以制备所述的共轭二烯聚合物可以满足上述要求。

因此,本发明提供了通过至少聚合一种共轭二烯以制备结构改性的基于共轭二烯的聚合物的方法,该聚合反应在惰性烃稀释剂中,在有有机碱金属引发剂化合物和具有下列通式 I 的化合物存在下进行:



其中 R 是桥键中含 2—4 个碳原子的亚烷基桥基, R^1 是含 1—10 个碳原子烷基, R^2 是烃基或 H 。

本发明方法的主要优点是得到的产物基本上不含上述能与聚合物反应的化合物。

R 宜为桥键中含 4 个碳原子的亚烷基, 该桥基还可以带有一个或多个惰性取代基, 即在聚合物制备条件下呈惰性的取代基, 比如象烷基这类不与活性聚合物基团反应的取代基。

R^1 为含碳原子不多于 4 个的低级烷基较合适, 为乙基更好。烃基 R^2 一般为烷基或芳香基, 也可以带有一个或多个惰性取代基, 此处的“惰性”一词与前面所述有同样的含义。 R^2 最好代表甲基。具有通式 I 的较合宜的化合物是 2—乙氧基—2—甲基—1,3—二氧环庚烷。具有通式 I 的另一种化合物, 其中 R 是 2—乙基亚乙基, R^1 是乙基, R^2 是甲基, 该化合物即 2—乙氧基—2—甲基—4—乙基—1,3—二氧戊环, 是一种新的化合物, 它构成了本发明的另一个方面。

具有通式 I 的结构改性剂的用量(以单体和烃稀释剂的总重为基准)以 10—1000ppm 范围为宜, 在 50—850ppm 范围更好。可以方便地用于本发明方法中的烃稀释剂包括: 含 4—10 个碳原子的脂肪族、环脂族和芳香族烃或者它们的混合物, 例如, 正己烷、正庚烷、环戊烷、环己烷、2,2,4—三甲戊烷、苯和甲苯, 或者它们的混合物。环己烷和环戊烷用作本发明方法的稀释剂较合适。烃稀释剂的用量(以

100份重量单体作为基准)一般至少为100份重量,用量范围为200—1500份重量更好。

本发明方法使用的有机碱金属引发剂化合物一般是每个分子中含一个或多个锂原子的烷基锂化合物。以单锂化合物较好。其中的烷基一般是含1—20个碳原子的脂族、环脂族或芳香族烷基,例如甲基、正丁基,仲丁基、苯基和萘基、其中仲丁基锂是较合适的烷基锂引发剂。

可用于本发明方法中的共轭二烯单体通常含4—8个碳原子,包括如1,3—丁二烯、异戊二烯,1,3—戊二烯和2,3—二甲基—1,3—丁二烯等化合物,其中1,3—丁二烯和异戊二烯是较合宜的共轭二烯。

根据本发明方法可以制备的聚合物包括共轭二烯均聚物(例如聚丁二烯和聚异戊二烯),共轭二烯共聚物,诸如至少由两种共轭二烯(如1,3—丁二烯和异戊二烯)构成的无规共聚物和嵌段共聚物,或者由至少一种共轭二烯和至少一种可进行阴离子催化聚合的化合物构成的共聚物。这种可聚合的化合物中较好的一类是单烯基芳香烃,包括苯乙烯和环上取代苯乙烯,如3—甲基苯乙烯,4—正丙基苯乙烯、4—环己基苯乙烯、4—癸基苯乙烯、4—对甲苯基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基萘。苯乙烯是较合适的单烯基芳香烃。由至少一种共轭二烯和至少一种单烯基芳香族化合物构成的共聚物的例子包括含至少一种共轭二烯和至少一种单烯基芳香族化合物的无规共聚

物和嵌段共聚物,特别是嵌段共聚物,例如丁二烯与苯乙烯或者异戊二烯与苯乙烯的二、三和多嵌段共聚物,以及前述的由单体结合而成的示踪嵌段共聚物。这此嵌段共聚物又包括直链和支链两类。较合宜的基于共轭二烯的三嵌段共聚物的例子包括 *BIB*, *SBS* 和 *SIS* 的三嵌段共聚物,其中 *B*, *I* 和 *S* 分别代表聚 1,3-丁二烯,聚异戊二烯和聚苯乙烯段。直链嵌段共聚物可以通过接续聚合法或者接续聚合与偶合法的联用来制备,该偶合法中采用双官能偶合剂。支链嵌段共聚物可通过接续聚合与偶合法的联用加以制备,该偶合法是采用偶合官能度 ≥ 3 的偶合剂;或者,当所用的有机锂化合物的每个分子中至少含 3 个锂原子时,可以仅通过接续聚合以制取支链嵌段共聚物。

基于共轭二烯-单亚烷基芳香族化合物的无规共聚物一般是在有共轭二烯和单亚烷基芳香族化合物存在的情况下进行聚合而制得的,聚合可以分批,半分批或者连续进行。

该聚合反应一般在 10—100℃ 温度范围内进行,在 30—80℃ 范围内更好。

当聚合反应进行到所希望的转化程度时,可以用本领域中熟知的方法使反应终止。也可以根据要制备的偶合聚合物的类型(是直链的还是支链的聚合物),用双官能或多官能偶合剂使活性聚合物偶合。二溴乙烷是大家熟知的双官能偶合剂,而已二酸二乙酯、 CH_3SiCl_3 和 SiCl_4 则常用作多官能偶合剂。所用偶合剂的量主要取决于其官能度。双官能偶合剂一般用量(相对于引发剂中每摩尔的碱金属

而言),为 0.25—0.75 摩尔范围;多官能偶合剂的用量(相对于引发剂中每摩尔碱金属而言),一般为 0.1—0.5 摩尔范围。

在有通式 I 所示的结构改性剂存在的情况下,若通式 I 中的亚烷基桥基 R 在桥键中含 4 个碳原子,则制得的聚合物中的乙烯基含量可能会在大范围内变动。另一方面,当桥基 R 在桥键中只有 2 至 3 个碳原子时,结构改性剂的活性要低得多,这样的结构改性剂一般还要求较高的最低有效浓度,和/或较低的聚合温度。虽然从所能达到的乙烯基含量高得多来考虑,一般倾向于选用通式 I 所示的结构改性剂,其中的 R 中桥键中含 4 个碳原子,但是,桥中仅含 2 个或 3 个碳原子的相应的结构改性剂也可以适用于制备乙烯基含量较低的结构改性聚合物,例如,乙烯基含量范围为 $\geq 10\%$ —25%,其中超出预定的乙烯基含量太多是不能接受的。

通式 I 所示的化合物除了具有结构改性的性能外,还发现其在共聚反应(例如苯乙烯和 1,3—丁二烯的共聚)中呈现著名的路易斯碱无规化效应,例如在美国专利说明书第 4,530,985 号中所描述的这种现象。

根据本发明的方法制备的聚合物可以方便地单独使用,也可以同其它聚合物混合使用,其应用范围很广泛,诸如粘合剂,制鞋用胶料和紫外线硫化胶料中。而且,许多这样的聚合物用已知的方法很适于进行选择性的氢化,从而得到基本上不含烯键不饱和基团的聚合物。

本专利的另一个方面涉及制备具有通式 I 的新型化合物,亦即

2-乙氧基-2-甲基-4-乙基-1,3-二氧戊环。在酸性催化剂(如对甲苯磺酸)存在下,通过原乙酸三乙酯与1,2-丁二醇的反应过程,很容易制取上述化合物。反应在升温下,例如110°C下进行,同时要除去副产物乙醇。

本发明将由下面实施例进一步说明,但它们并不限制本发明的范围。为此提供以下资料。

下述实施例II—XVII中所用的结构改性剂是由无环原酸酯与适当的二醇经酯基转移反应制得的,参见R.H. De Wolfe的著作“*Carboxylic Ortho Acid Derivatives*”, Academic Press 1970和R.P. Narain和A.J. Kawr在*Indian J. Chem*, (印度化学杂志) Sect. B, 17B第189至191页所载文章所述,下述实施例I进一步以实例说明

实施例 I

制备2-乙氧基-2-甲基-4-乙基-1,3-二氧戊环。

16.2克(0.1摩尔)原乙酸三乙酯、9.5克(0.105摩尔)1,2-丁二醇和催化量的对甲苯磺酸(0.005克)的混合物在装有冷凝器和迪安-斯达克(Dean-Stark)分水器的反应烧瓶中加热到110°C。收集到10毫升以上的乙醇以后(计算值为2小时),蒸馏纯化残存物。得到的产物为7.2克(45%)的无色液体(沸点168°C),

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm):

0,9(dt, $J = 7$ Hz, CCH_2CH_3), 1,2(t, $J = 7$ Hz, 3H, OCH_2CH_3),
1,6(s, 3H, CCH_3), 1,7(m, 2H, CCH_2CH_3), 3,5-3,7(m, 3H),
4,0-4,3(m, 2H).

实施例 II—XI

实验在 500 毫升玻璃血清瓶中进行，加入 100 毫升环己烷，12 克 1,3-丁二烯和一定量的某种改性剂(见下面表 1 所列)。瓶中物料混匀后在油浴中加热到 50℃，接着加入 0.5 毫摩尔仲丁基锂，与反应器中物料混合，在 50℃保持 40 分钟。

将 2 毫升乙醇注入聚合物浆液中终止聚合反应，其中含 0.05 克聚合物稳定剂 2,6-叔丁基-4-甲基苯酚。用水蒸汽蒸馏除去挥发性化合物，使聚合物离析出来，用红外光谱测定乙烯基含量，结果见表 1。

实施例号	通式 I 化合物				作为浓度 (ppm) 函数的乙 烯基含量 %mol			
	R	R ¹	R ²		100	200	400	800
II	亚乙基	乙基	H		9	15	19	26
III	亚乙基	"	甲基		13	16	19	26
IV	甲基亚乙基	"	"		12	14	19	26
V	乙基亚乙基	"	"		12	14	18	24
VI	亚乙基	"	苯基		10	12	14	18
VII	1, 3-亚丙基	"	甲基		10	11	13	16
VIII	1-甲基亚丙基	"	"		10	11	12	15
XI	1, 4-亚丁基	"	"		42	46	53	59
X	亚乙基	甲基	"		10	11	13	20
XI	亚乙基	正丁基	"		9	11	14	19

实施列 XII

重复实施例 IX 中的步骤,即用 2-乙氧基-2-甲基-1,3 二氧杂环庚烷作为改性剂,但聚合反应不仅在 50°C 下,而是分别在 10, 35, 40, 50 和 60°C 下进行。所得聚合物的乙烯基含量列在表 2 中。

表 2

温度°C	作为改性剂浓度 (ppm) 函数的乙烯基含量 % m o l			
	100	200	300	400
10	58.8	59.2	60.2	61.5
35	41.1	51.1	56.7	60.9
40	35.9	46.9	54.0	58.3
50	36.5	42.5	49.2	55.8
60	22.9	32.5	42.0	43.1

实施例 XIII

制备偶合的苯乙烯—丁二烯支链共聚物。

在用 N_2 吹洗过的 500 毫升血清瓶中加入 9.5 克苯乙烯和 22.18 克 1,3—丁二烯进行聚合反应。该反应是在 250 毫升环己烷、0.4 毫摩尔仲丁基锂和 450ppm(以单体和溶剂总量为基准计算)2-乙氧基—2-甲基—1,3-二氧杂环庚烷(*dioxepane*)存在下进行的,温度 50°C ,反应时间 2.5 小时。接着加入己二酸二乙酯(加入量按仲丁基锂与二乙基己二酸的摩尔比为 4 计算),再维持加热 30 分钟。聚合物在偶合前后均用凝胶渗透色谱分析,以确定偶合前后的峰值分子量和偶合效率。用红外光谱测定乙烯基含量和共聚物中含有的苯乙烯的量。测量结果如下:

峰值分子量 $\times 10^{-3}$ (偶合前)	91
峰值分子量 $\times 10^{-3}$ (偶合后)	329
峰值分子量 $\times 10^{-3}$ (偶合后)	259
峰值分子量 $\times 10^{-3}$ (偶合后)	181

偶合效率:61%。

乙烯基含量:40%(摩尔)。

苯乙烯含量:30%(摩尔)。

实施例 XIV—XVI

制备苯乙烯—丁二烯共聚物。

在用 N_2 吹洗过的 500 毫升血清瓶中，在 250 毫升环己烷中进行苯乙烯和丁二烯的共聚反应，用仲丁基锂作为引发剂，并加入不同量的 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二氧杂环庚烷。在 60°C 下聚合反应进行了短短的 1.75 分钟，以显示改性剂对聚合作用的无规化效应。加入乙醇使反应终止。这种得到的聚合物用红外光谱测定其乙烯基含量和聚合物中所含的苯乙烯的量。进一步的数据和结果列在表 3 中。
实施例 XVII。

制备苯乙烯-丁二烯、苯乙烯嵌段共聚物。

在一个 10 升的不锈钢反应器中加入 6 升环己烷和 295 克苯乙烯，加热到 60°C ，加入 26 毫摩尔仲丁基锂引发该聚合反应。继续加热，直到聚合完成（在 1 小时之内），然后加入 3 毫升 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二氧杂环庚烷，接着在 10 分钟内逐步加入 705 克丁二烯，继续加热使丁二烯完全转化（在 2 小时内），再加入 13 毫摩尔二溴乙烷，让活性聚合物基团的偶合进行 0.5 小时。最后用水蒸汽凝结法离析出聚合物，在烘箱（ 50°C ）中干燥。

聚合物按照实施例 XIII 所述的方法分析，结果如下：

峰值分子量 $\times 10^{-3}$ （偶合前） 49.4

峰值分子量 $\times 10^{-3}$ （偶合后） 103.3

偶合效率：81%

乙烯基含量：56%。

苯乙烯含量：29.5%。

表 3

实施例	苯乙烯 (g)	1, 3- 丁二烯 (g)	仲丁基锂 (mmol)	改性剂 (ppm)	转化率 (%)	乙烯基含量 (% m)	苯乙烯含量 (% m)
XIV	9.70	22.64	0.50	100	11.1	20.5	7.9
XV	8.73	20.36	0.50	350	7.9	38.5	16.7
XVI	9.21	21.49	0.99	600	19.8	41.9	18.5

* 无改性剂存在时, 苯乙烯含量为约 2 · 5 % m.