



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110072868 B

(45) 授权公告日 2021.09.10

- (21) 申请号 201880004905.2 金玆希 崔種暎
- (22) 申请日 2018.10.12 (74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225
- (65) 同一申请的已公布的文献号 代理人 张皓 李维盈
申请公布号 CN 110072868 A
- (43) 申请公布日 2019.07.30 (51) Int.Cl.
- (30) 优先权数据 C07F 1/02 (2006.01)
10-2017-0137558 2017.10.23 KR C08F 2/44 (2006.01)
10-2018-0118053 2018.10.04 KR C08F 236/04 (2006.01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 (56) 对比文件
2019.06.06 JP 2013108037 A, 2013.06.06
US 2002128525 A1, 2002.09.12
- (86) PCT国际申请的申请数据 WO 2017115996 A1, 2017.07.06
PCT/KR2018/012006 2018.10.12 US 5502131 A, 1996.03.26
- (87) PCT国际申请的公布数据 WO 2017047923 A1, 2017.03.23
W02019/083203 KO 2019.05.02 徐诚等. “自由基聚合引发剂的研究进展”.
《精细化工》. 2015, 第46卷 (第6期), 第34-37页.
- (73) 专利权人 LG化学株式会社 审查员 马永涛
地址 韩国首尔
- (72) 发明人 李政容 崔东喆 李沅宰 崔在薰 权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

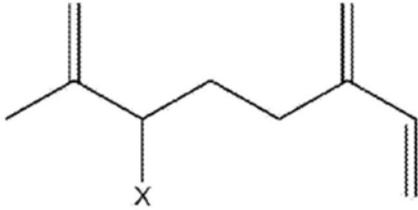
使用连续型反应器制备改性聚合引发剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过使副反应最小化而以高转化率制备改性聚合引发剂的方法。根据所述制备改性聚合引发剂的方法,可以制备改性聚合引发剂,其可以容易地引发聚合并提供带有具有与填料的亲合性的官能团的聚合物。特别地,通过使用连续反应器进行该方法,可以减少副产物的产生,结果,可以提高转化率,并且可以以高生产率制备高纯度的改性聚合引发剂。

1. 一种制备改性聚合引发剂的方法,所述方法包括:
 使由下式1表示的化合物与由下式2表示的化合物反应,
 其中所述反应在包括第一连续通道和第二连续通道的连续反应器中进行,并且
 在进行所述反应之前,通过所述第一连续通道将由式1表示的化合物注入所述连续反应器中,以及将由式2表示的化合物通过所述第二连续通道注入所述连续反应器中:

[式1]



在式1中,

X是 $-NR_aR_b$ 、 $-OR_c$ 或 $-SR_d$,和

R_a 至 R_d 各自独立地为具有1至30个碳原子的烷基,具有3至30个碳原子的环烷基,具有6至30个碳原子的芳基,具有1至30个碳原子的杂烷基,具有2至30个碳原子的杂环烷基,或具有3至30个碳原子的杂芳基,其中 R_a 至 R_d 中的每一个为未被取代或被包括一个或多个选自N、O、S、Si和F原子的杂原子的取代基取代,并且 R_a 和 R_b 可以彼此连接形成具有5至20个碳原子的脂族烃环,具有6至20个碳原子的芳烃环,或具有3至20个碳原子的杂环,它们是未取代的或被具有1至30个碳原子的烷基取代,

[式2]

$M-R_1$

在式2中,

M是碱金属,和

R_1 为氢,具有1至30个碳原子的烷基,具有5至30个碳原子的环烷基或具有6至30个碳原子的芳基。

2. 根据权利要求1所述的制备改性聚合引发剂的方法,其中,

在式1中,

X是 $-NR_aR_b$ 、 $-OR_c$ 或 $-SR_d$,以及

R_a 至 R_d 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基,具有3至20个碳原子的环烷基,具有6至20个碳原子的芳基,具有1至20个碳原子的杂烷基,具有2至20个碳原子的杂环烷基,或具有3至20个碳原子的杂芳基,其中 R_a 至 R_d 中的每一个为未被取代或被包括一个或多个选自N、O、S、Si和F原子的杂原子的取代基取代,并且 R_a 和 R_b 可以彼此连接形成具有5至20个碳原子的脂族烃环,具有6至20个碳原子的芳烃环,或具有3至20个碳原子的杂环,它们是未取代的或被具有1至20个碳原子的烷基取代,以及

在式2中,

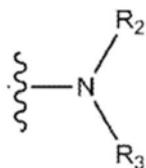
R_1 是氢,具有1至10个碳原子的烷基,具有5至10个碳原子的环烷基,或具有6至10个碳原子的芳基。

3. 根据权利要求1所述的制备改性聚合引发剂的方法,其中,

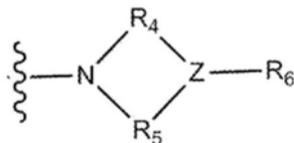
在式1中,

X是选自由下面的式1a至式1c表示的取代基中的一种：

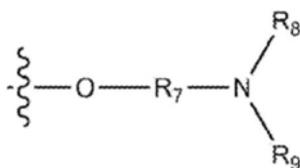
[式1a]



[式1b]



[式1c]



在式1a至式1c中，

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_8 和 R_9 各自独立地为具有1至10个碳原子的烷基，具有3至10个碳原子的环烷基，具有6至10个碳原子的芳基，具有1至10个碳原子的杂烷基，具有3至10个碳原子的杂环烷基，或具有3至10个碳原子的杂芳基，其中 R_2 和 R_3 以及 R_8 和 R_9 各自可以彼此连接形成具有5至20个碳原子的脂族烃环，或具有6至20个碳原子的芳香烃环，并且 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_8 和 R_9 中的每一个为未取代的或被包括一个或多个选自N、O和S原子的杂原子的取代基取代，

R_4 、 R_5 和 R_7 各自独立地为具有1至10个碳原子的亚烷基，其中所述亚烷基是未取代的或被具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、具有6至10个碳原子的芳基、选自N和O原子的杂原子或含有所述杂原子的取代基取代，以及

Z是选自N、O和S原子的一种，其中如果Z是O或S，则 R_6 不存在。

4. 根据权利要求1所述的制备改性聚合引发剂的方法，其中，由式1表示的化合物与由式2表示的化合物以1:0.01至5的摩尔比反应。

5. 根据权利要求1所述的制备改性聚合引发剂的方法，其中，所述反应在-20℃至100℃的温度范围内和1巴至10巴的压力条件下进行。

6. 根据权利要求1所述的制备改性聚合引发剂的方法，其中，所述反应通过使用极性添加剂来进行。

7. 根据权利要求6所述的制备改性聚合引发剂的方法，其中，所述极性添加剂包括选自以下的一种或多种：四氢呋喃、二(四氢呋喃)丙烷、二乙醚、环戊醚、二丙醚、亚乙基二甲醚、亚乙基二乙醚、二乙二醇、二甲醚、叔丁氧基乙氧基乙烷、双(3-二甲基氨基乙基)醚、(二甲基氨基乙基)乙基醚、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺和四甲基乙二胺。

使用连续型反应器制备改性聚合引发剂的方法

[0001] [相关申请的交叉引用]

[0002] 本申请要求基于2017年10月23日提交的韩国专利申请10-2017-0137558和2018年10月4日提交的韩国专利申请10-2018-0118053的优先权权益，它们的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种制备改性聚合引发剂的方法，通过该方法使副反应最小化并且可以以高转化率制备改性聚合引发剂。

背景技术

[0004] 根据对具有降低的二氧化碳(CO₂)排放和低燃料消耗率的汽车，以及具有高效率、环保性和高性能的轮胎的物理特性的需求，需要具有由抗湿滑性表示的调制稳定性以及低滚动阻力、优异的耐磨性和拉伸性的橡胶材料作为轮胎用橡胶材料。

[0005] 为了降低轮胎的滚动阻力，存在降低硫化橡胶的滞后损失的方法，并且使用在50℃至80℃下的回弹性、tanδ、Goodrich生热等作为硫化橡胶的评价指标。也就是说，希望使用具有在上述温度下的高回弹性或低tanδ值或Goodrich生热的橡胶材料。

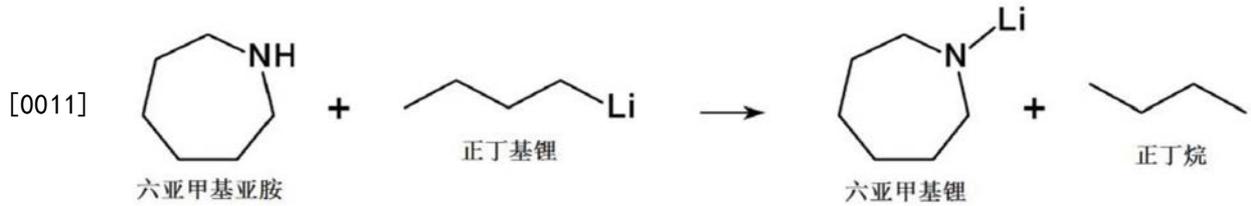
[0006] 已知天然橡胶、聚异戊二烯橡胶或聚丁二烯橡胶是具有低滞后损失的橡胶材料，但是这些橡胶具有低抗湿滑性的限制。因此，最近，通过乳液聚合或溶液聚合制备基于共轭二烯的(共)聚合物，例如苯乙烯-丁二烯橡胶(下文中，称为“SBR”)和丁二烯橡胶(下文称为“BR”)以用作轮胎用橡胶。在这些聚合方法中，与乳液聚合相比，溶液聚合的最大优点是任意调节决定橡胶物理性质的乙烯基结构含量和苯乙烯含量，并且可以通过耦联或改性来控制其分子量和物理性质。因此，通过溶液聚合制备的SBR广泛用作轮胎用橡胶材料，因为它易于改变最终制备的SBR或BR的结构，并且可以通过链端的偶联或改性可以减少链端的移动并且增加与填料(如二氧化硅和炭黑)的偶联力。

[0007] 如果将溶液聚合的SBR(下文中称为“SSBR”)用作轮胎用橡胶材料，由于该橡胶的玻璃化转变温度通过增加SBR中的乙烯基含量而增加，因此可以控制轮胎所需的物理性质如滚动阻力和制动力，并且还可以通过适当地调节玻璃化转变温度来降低燃料消耗。

[0008] 通过使用阴离子聚合引发剂制备SSBR，并且通过使用各种改性剂来偶联或改性由此形成的聚合物的链端来使用SSBR。最近，正在开发在聚合过程中使用改性聚合引发剂、改性单体等的聚合步骤中的改性。

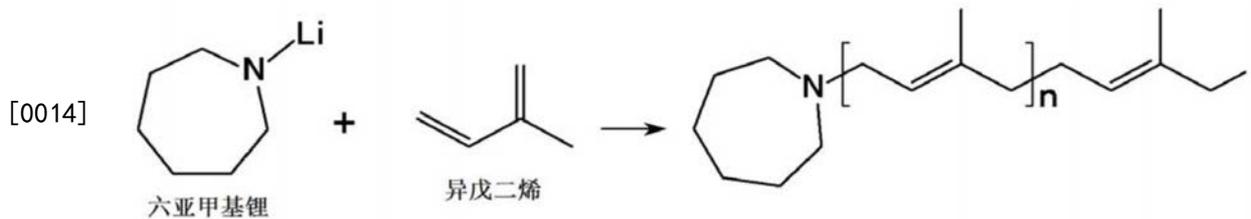
[0009] 例如，作为用于制备SSBR的改性聚合引发剂，通过以下反应1通过六亚甲基亚胺(HMI)和正丁基锂(BuLi)反应制备的六亚甲基锂引发剂是众所周知的：

[0010] [反应1]



[0012] 然而,六亚甲基锂引发剂在溶剂中的溶解度低,并且随着时间产生沉淀,并且在这种情况下,六亚甲基锂引发剂可以用作聚合引发剂但是其反应性与正丁基锂相比不好。另外,为了补偿六亚甲基锂引发剂的缺陷,已经提出通过下面的反应2使共轭二烯化合物(如异戊二烯和1,3-丁二烯)进一步与通过反应1制备的六亚甲基锂反应来制备改性聚合引发剂的方法,:

[0013] [反应2]



[0015] 然而,尽管如此制备的改性聚合引发剂与六亚甲基锂引发剂相比具有改善的溶解性和反应性,但是沉淀仍然随时间发生并且引发失活。

[0016] 同时,通常,阴离子聚合引发剂(如上述改性聚合引发剂)可通过间歇式方法制备,或阴离子聚合引发剂和SSBR可在一个间歇式反应器中同时制备。在前者中,由此制备的阴离子聚合引发剂在用于制备SSBR之前必然需要储存步骤,并且在储存期间,其活性可能通过与多种清除剂(如湿气和空气)的反应而丧失。结果,后处理可能受到不利影响,从而成为降低最终制备的SSBR的物理性质的因素。在后者中,阴离子聚合引发剂的制备反应和SSBR聚合反应在相同的间歇式反应器中进行,并且可以解决与储存有关的缺陷,但是难以检查阴离子聚合引发剂的合适合成,以及最终制备的SSBR的物理性质可能比使用预先合成的阴离子聚合引发剂的情况更差。此外,在传统的间歇式方法中,直接包括原料,并且可能在混合反应期间产生副产物,或者可能进行逆反应而产生未反应的物质,从而降低产率。

[0017] 因此,近来,为了解决间歇式反应器的缺陷,已经研究了使用连续型反应器的方法。

[0018] 例如,韩国公开专利公报No.10-2016-0092227公开了使用包括静态混合器的连续型反应器制备阴离子聚合引发剂的方法。根据该方法,可以均匀地控制原料的浓度分布或温度分布,并且可以连续进行锂化反应,并且可以减少储存问题和减产问题。然而,由于静态混合器,锂化反应的放热反应缺陷未得到解决,并且需要特定的冷却装置并且制造成本高。

发明内容

[0019] 技术问题

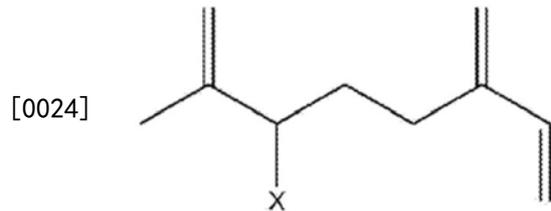
[0020] 设计本发明以解决上述常规技术的问题,并且本发明的目的是提供一种改性聚合引发剂以及通过使副反应最小化而以高转化率制备改性聚合引发剂的方法,所述改性聚合

引发剂可用于聚合反应中以容易地引发聚合并提供带有具有与填料的亲合性的官能团的聚合物。

[0021] 技术方案

[0022] 为了解决上述任务,本发明提供了一种制备改性聚合引发剂的方法,包括使由下式1表示的化合物与由下式2表示的化合物反应的步骤,其中反应在包括第一连续通道和第二连续通道的连续反应器中进行,并且在进行反应之前,通过第一连续通道将由式1表示的化合物注入连续反应器中以及通过第二连续通道将由式2表示的化合物注入连续反应器中:

[0023] [式1]



[0025] 在式1中,

[0026] X是 $-NR_aR_b$ 、 $-OR_c$ 或 $-SR_d$,和

[0027] R_a 至 R_d 各自独立地为具有1至30个碳原子的烷基,具有2至30个碳原子的烯基,具有2至30个碳原子的炔基,具有3至30个碳原子的环烷基,具有6至30个碳原子的芳基,具有1至30个碳原子的杂烷基,具有2至30个碳原子的杂烯基,具有2至30个碳原子的杂炔基,具有2至30个碳原子的杂环烷基,或具有3至30个碳原子的杂芳基,其中 R_a 至 R_d 中的每一个为未被取代或被包括一个或多个选自N、O、S、Si和F原子的杂原子的取代基取代,并且 R_a 和 R_b 可以彼此连接形成具有5至20个碳原子的脂族烃环,具有6至20个碳原子的芳烃环,或具有3至20个碳原子的杂环,它们是未取代的或被具有1至30个碳原子的烷基取代,

[0028] [式2]

[0029] $M-R_1$

[0030] 在式2中,

[0031] M是碱金属,和

[0032] R_1 为氢,具有1至30个碳原子的烷基,具有2至30个碳原子的烯基,具有2至30个碳原子的炔基,具有5至30个碳原子的环烷基或具有6至30个碳原子的芳基。

[0033] 有益效果

[0034] 根据本发明的制备改性聚合引发剂的方法,可以容易地制备一种改性聚合引发剂,其可以用于聚合反应以容易地引发聚合,并且可以提供带有具有与填料的亲合性的官能团的聚合物。

[0035] 此外,根据本发明的制备改性聚合引发剂的方法特别使用连续反应器进行,并且可以减少锂化反应期间未反应物质的产生,并通过快速除热减少由于锂化反应的放热反应引起的缺陷,从而减少副产物的产生,结果,提高了转化率来以高产率地制备高纯度的改性聚合引发剂。

具体实施方式

[0036] 在下文中,将更详细地描述本发明以帮助理解本发明。

[0037] 应当理解的是,在本发明的说明书和权利要求中使用的词语或术语不应被解释为在常规使用词典中定义的含义。将进一步理解的是,基于发明人可以恰当地定义词语或术语的含义以最好地解释本发明的原则,所述词语或术语应被解释为具有与它们在本发明的技术构思中的含义一致的含义。

[0038] 本发明中使用的术语“取代的”可以表示官能团、原子团或化合物的氢被特定的取代基取代。如果官能团、原子团或化合物的氢被特定取代基取代,则根据在官能团、原子团或化合物中存在的氢的数目可以存在一个或多个(包含两个或更多个)取代基,以及如果存在多个取代基,则每个取代基可以相同或不同。

[0039] 本发明中使用的术语“烷基”可以指单价脂族饱和烃基,并且可以包括直链烷基如甲基、乙基、丙基和丁基,和支链烷基如异丙基、仲丁基、叔丁基和新戊基。

[0040] 本发明中使用的术语“亚烷基”可以指二价脂族饱和烃基,例如亚甲基、亚乙基、亚丙基和亚丁基。

[0041] 本发明中使用的术语“烯基”可以指包括一个或两个或更多个双键的烷基。

[0042] 本发明中使用的术语“炔基”可以指包括一个或两个或更多个三键的烷基。

[0043] 本发明中使用的术语“环烷基”可以指环状饱和烃基。

[0044] 本发明中使用的术语“芳基”可以指环状芳香性烃基,并且可以包括一个环的单环芳香性烃基和包括两个或更多个环的多环芳香性烃基。

[0045] 本发明中使用的术语“杂烷基”可以指烷基中的碳原子(不包括末端碳原子)被一个或多个杂原子取代的烷基。

[0046] 本发明中使用的术语“杂烯基”可以指烯基中的碳原子(不包括末端碳原子)被一个或多个杂原子取代的烯基。

[0047] 本发明中使用的术语“杂炔基”可以指炔基中的碳原子(不包括末端碳原子)被一个或多个杂原子取代的炔基。

[0048] 本发明中使用的术语“杂环烷基”可以指环烷基中的碳原子被一个或多个杂原子取代的环烷基。

[0049] 本发明中使用的术语“杂芳基”可以指芳基中的碳原子被一个或多个杂原子取代的环烷基。

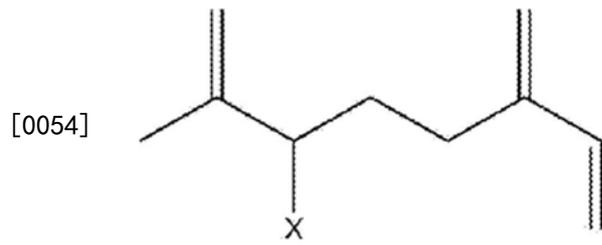
[0050] 本发明中使用的术语“衍生单元”和“衍生官能团”可以表示来自某种材料的组分或结构或该材料本身。

[0051] 本发明提供一种制备改性聚合引发剂的方法,通过该方法可以容易地制备一种改性聚合引发剂,该改性聚合引发剂可以在聚合聚合物(特别是基于共轭二烯的聚合物)的过程中起到聚合引发剂的作用,并且可以为该聚合物提供官能团(诸如具有与填料的亲和性的基团)。

[0052] 根据本发明实施方式的制备改性聚合引发剂的方法,其特征在于包括使由下式1表示的化合物与由下式2表示的化合物反应的步骤(步骤A),其中反应在包括第一连续通道和第二连续通道的连续反应器中进行,并且在进行反应之前,通过第一连续通道将由式1表示的化合物注入连续反应器中以及将由式2表示的化合物通过第二连续通道注入连续反应

器中：

[0053] [式1]



[0055] 在式1中，

[0056] X是 $-NR_aR_b$ 、 $-OR_c$ 或 $-SR_d$ ，和

[0057] R_a 至 R_d 各自独立地为具有1至30个碳原子的烷基，具有2至30个碳原子的烯基，具有2至30个碳原子的炔基，具有3至30个碳原子的环烷基，具有6至30个碳原子的芳基，具有1至30个碳原子的杂烷基，具有2至30个碳原子的杂烯基，具有2至30个碳原子的杂炔基，具有2至30个碳原子的杂环烷基，或具有3至30个碳原子的杂芳基，其中 R_a 至 R_d 中的每一个为未被取代或被包括一个或多个选自N、O、S、Si和F原子的杂原子的取代基取代，并且 R_a 和 R_b 可以彼此连接形成具有5至20个碳原子的脂族烃环，具有6至20个碳原子的芳烃环，或具有3至20个碳原子的杂环，它们是未取代的或被具有1至30个碳原子的烷基取代，

[0058] [式2]

[0059] $M-R_1$

[0060] 在式2中，

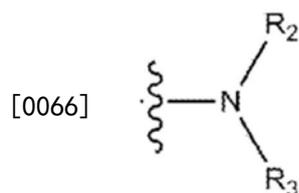
[0061] M是碱金属，和

[0062] R_1 为氢，具有1至30个碳原子的烷基，具有2至30个碳原子的烯基，具有2至30个碳原子的炔基，具有5至30个碳原子的环烷基或具有6至30个碳原子的芳基。

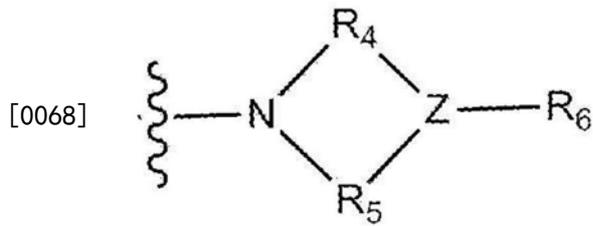
[0063] 特别地，在式1中，X是 $-NR_aR_b$ 、 $-OR_c$ 或 $-SR_d$ ，其中 R_a 至 R_d 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基，具有2至20个碳原子的烯基，具有2至20个碳原子的炔基，具有3至20个碳原子的环烷基，具有6至20个碳原子的芳基，具有1至20个碳原子的杂烷基，具有2至20个碳原子的杂烯基，具有2至20个碳原子的杂炔基，具有2至20个碳原子的杂环烷基，或具有3至20个碳原子的杂芳基，其中 R_a 至 R_d 中的每一个为未被取代或被包括一个或多个选自N、O、S、Si和F原子的杂原子的取代基取代，并且 R_a 和 R_b 可以彼此连接形成具有5至20个碳原子的脂族烃环，具有6至20个碳原子的芳烃环，或具有3至20个碳原子的杂环，它们是未取代的或被具有1至20个碳原子的烷基取代。

[0064] 此外，更特别地，在式1中，X可以是选自由下面的式1a至式1c表示的取代基中的一种：

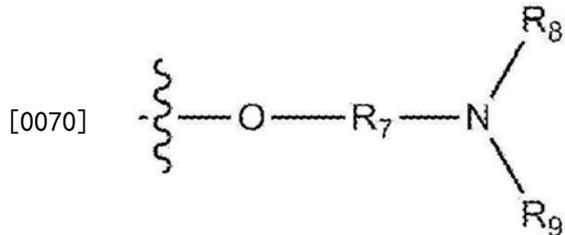
[0065] [式1a]



[0067] [式1b]



[0069] [式1c]

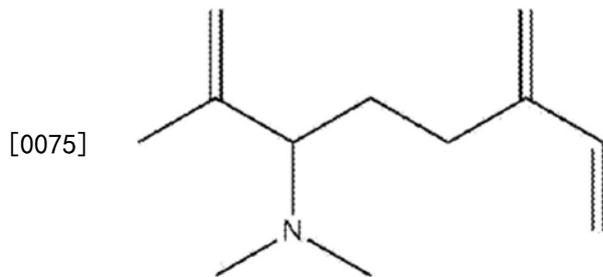


[0071] 在式1a至式1c中,

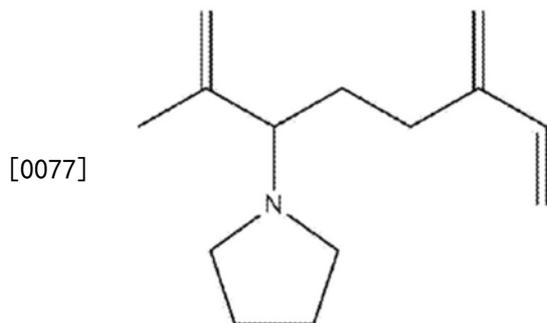
[0072] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_8 和 R_9 各自独立地为具有1至10个碳原子的烷基,具有2至10个碳原子的烯基,具有2至10个碳原子的炔基,具有3至10个碳原子的环烷基,具有6至10个碳原子的芳基,具有1至10个碳原子的杂烷基,具有2至10个碳原子的杂烯基,具有2至10个碳原子的杂炔基,具有3至10个碳原子的杂环烷基,或具有3至10个碳原子的杂芳基,其中 R_2 和 R_3 以及 R_8 和 R_9 各自可以彼此连接形成具有5至20个碳原子的脂族烃环,或具有6至20个碳原子的芳香烃环,并且 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_8 和 R_9 中的每一个为未取代的或被包括一个或多个选自N、O和S原子的杂原子的取代基取代, R_4 、 R_5 和 R_7 各自独立地为具有1至10个碳原子的亚烷基,其中所述亚烷基是未取代的或被具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、具有6至10个碳原子的芳基、选自N和O原子的杂原子或含有所述杂原子的取代基取代,Z是选自N、O和S原子的一种,其中如果Z是O或S,则 R_6 不存在。

[0073] 更特别地,由式1表示的化合物可以是由下面的式1-1至式1-11表示的化合物:

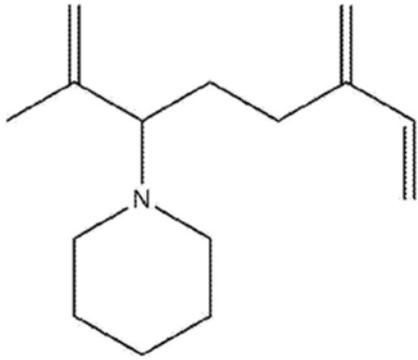
[0074] [式1-1]



[0076] [式1-2]

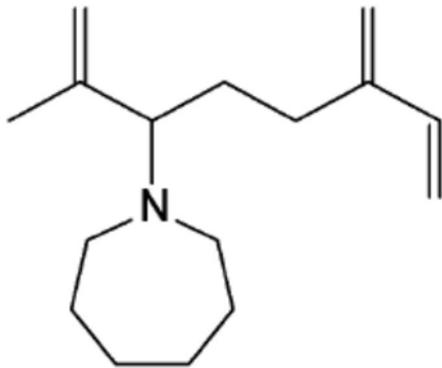


[0078] [式1-3]



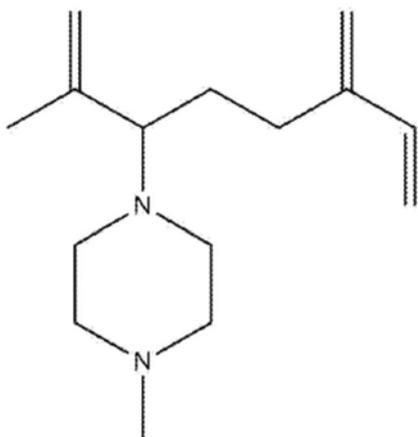
[0079]

[0080] [式1-4]



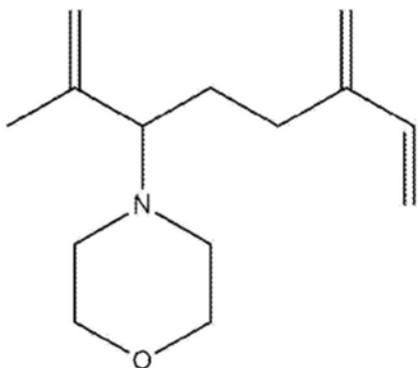
[0081]

[0082] [式1-5]



[0083]

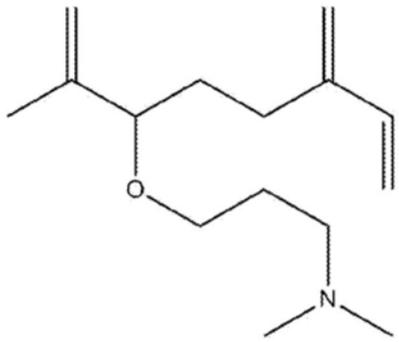
[0084] [式1-6]



[0085]

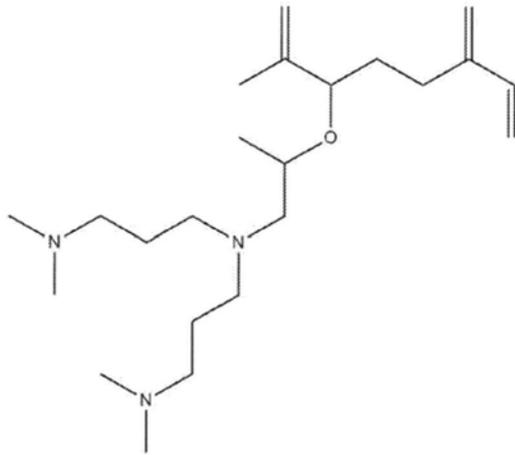
[0086] [式1-7]

[0087]



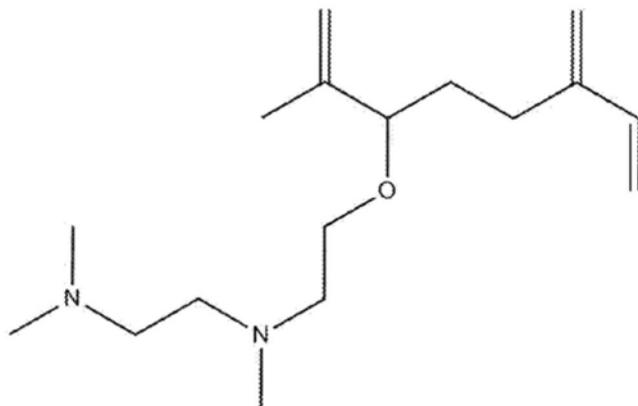
[0088] [式1-8]

[0089]



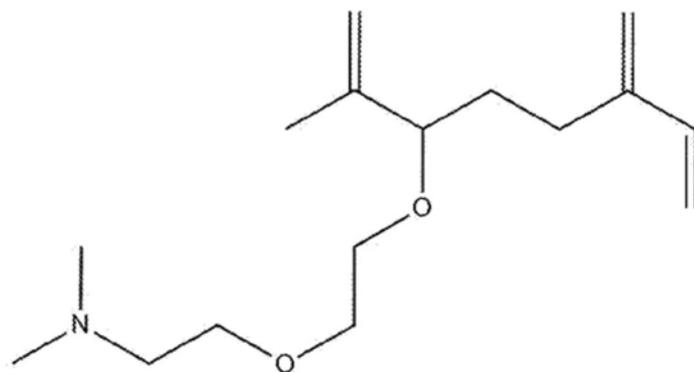
[0090] [式1-9]

[0091]



[0092] [式1-10]

[0093]



[0094] [式1-11]

以是1:0.01至5,1:0.1至5,1:0.5至3,或者1:0.5至1.5,并且在该范围内,可以使副反应最小化。在这种情况下,根据由式1表示的化合物与由式2表示的化合物的摩尔比,由此制备的改性聚合引发剂可以具有二聚物、三聚物或低聚物类型。

[0105] 同时,由式1表示的化合物和由式2表示的化合物可以分别溶解在反应溶剂中,并且根据需要可以以溶液状态使用。如果由式1表示的化合物和由式2表示的化合物以溶液状态使用,则溶液的浓度没有特别限制,并且可以通过控制由式1表示的化合物和由式2表示的化合物的摩尔比在上述摩尔比范围内来使用。

[0106] 这里,反应溶剂可以是不与阴离子反应的烃溶剂,例如,选自以下的一种或多种:直链烃化合物,如戊烷、己烷和辛烷;它们的带有支链的衍生物;环状烃化合物,如环己烷和环庚烷;芳烃化合物,如苯、甲苯和二甲苯;以及直链或环状醚,如二甲醚、二乙醚、苯甲醚和四氢呋喃。特别地,反应溶剂可以是环己烷、己烷、四氢呋喃或二乙醚。

[0107] 此外,根据本发明的一个实施方式,步骤A中的反应可以在-20°C至100°C,0°C至90°C或15°C至80°C的温度范围内,在1巴至10巴,1巴至7巴或1巴至5巴的压力条件下进行。在这些范围内,可以使副反应最小化。

[0108] 使用连续反应器进行根据本发明的制备改性聚合引发剂的方法,以及增加在锂化反应期间反应原料(例如,由式1表示的化合物和由式2表示的化合物)的混合比例以减少未反应材料的产生并通过快速除热减少由于锂化反应的放热反应引起的缺陷,从而减少副产物的产生。结果,可以提高转化率,并且可以高产率稳定地制备具有高纯度的改性聚合引发剂。

[0109] 同时,步骤A中的反应可以通过进一步添加极性添加剂来进行。所述极性添加剂可包括选自以下的一种或多种:四氢呋喃、二(四氢呋喃)丙烷、二乙醚、环戊醚、二丙醚、亚乙基二甲醚、亚乙基二乙醚、二乙二醇、二甲醚、叔丁氧基乙氧基乙烷、双(3-二甲基氨基乙基)醚、(二甲基氨基乙基)乙基醚、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺和四甲基乙二胺,特别是三乙胺或四甲基乙二胺。

[0110] 此外,如果使用极性添加剂进行反应,则基于1mol的由式1表示的化合物,可以以0.1mol至10mol,0.5mol至5mol,或0.5mol至1.5mol的量使用所述极性添加剂。

[0111] 此外,本发明提供一种通过所述制备改性聚合引发剂的方法制备的改性聚合引发剂。

[0112] 根据本发明实施方式的改性聚合引发剂的特征在于包括来自式1表示的化合物的衍生单元和来自式2表示的化合物的衍生单元。

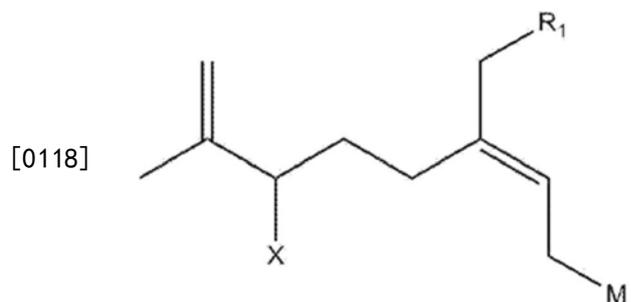
[0113] 此外,所述改性聚合引发剂可以是一种材料或多种材料的混合类型。

[0114] 特别地,所述改性聚合引发剂可包括选自以下的一种或多种:由式3表示的化合物及其异构体。

[0115] 此外,所述改性聚合引发剂可包括选自以下的一种或多种:由式3表示的化合物的二聚物、三聚物或低聚物,以及由式3表示的化合物的异构体的二聚物、三聚物或低聚物。

[0116] 此外,根据另一个实施方式,所述改性聚合引发剂可以包括选自由式3表示的化合物中的一种或多种;其异构体;选自其二聚物、三聚物和低聚物中的一种或多种;和选自所述异构体的二聚物、三聚物或低聚物中的一种或多种。

[0117] [式3]

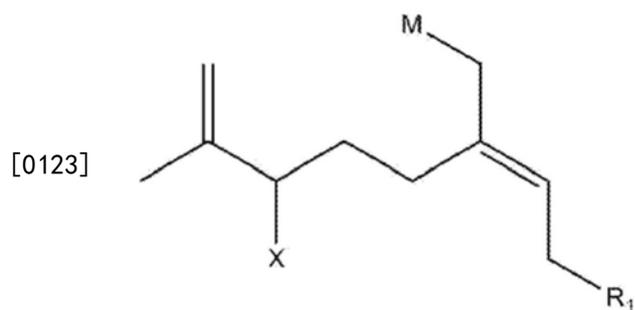


[0119] 在式3中，

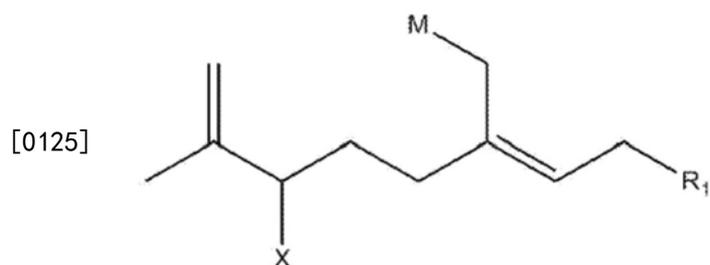
[0120] X与式1中的定义相同，M是Na、K或Li，并且R₁是氢或具有1至10个碳原子的烷基。另外，在式3中，M可以通过离子键与相邻的碳原子键合。

[0121] 同时，由式3表示的化合物的异构体可以包括由式3表示的化合物的结构异构体和立体异构体两者，例如，可以是选自由下面的式3-1至式3-3中表示的化合物中的一种或多种：

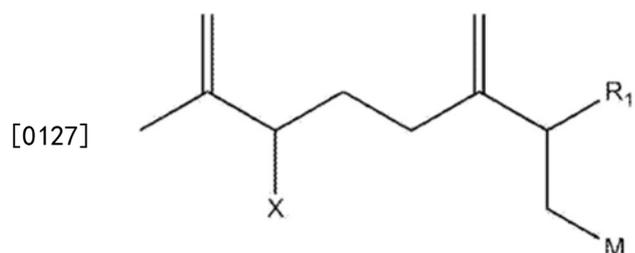
[0122] [式3-1]



[0124] [式3-2]



[0126] [式3-3]



[0128] 在式3-1至式3-3中，

[0129] X与式1中的定义相同，M是Na、K或Li，并且R₁是氢或具有1至10个碳原子的烷基。另外，在式3-1至式3-3中，M可以通过离子键与相邻的碳原子键合。

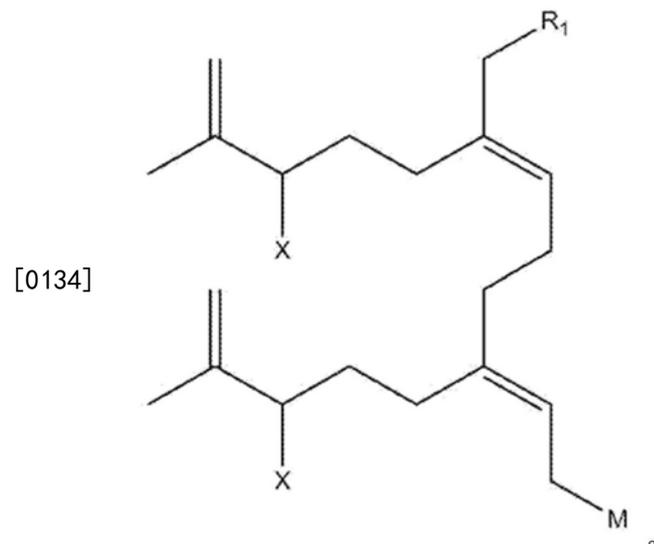
[0130] 更特别地，在式3和式3-1至式3-3中，X可以选自由式1a至式1c表示的取代基，其中R₂、R₃、R₆、R₈和R₉各自独立地为具有1至10个碳原子的烷基，其未被取代或被一个或多个选自

N、O和S原子的杂原子或包括所述杂原子的取代基取代， R_4 、 R_5 和 R_7 各自独立地为具有1至6个碳原子的亚烷基，其是未取代的或被选自N和O原子的杂原子或包含所述杂原子的取代基取代，以及Z可以是O。

[0131] 此外，由式3表示的化合物包括衍生自由式1表示的化合物的单元和衍生自由式2表示的化合物的单元。二聚体可以表示衍生自由式1表示的化合物的两个单元和衍生自由式2表示的化合物的一个单元的组合类型，以及三聚体可以表示衍生自由式1表示的化合物的三个单元和衍生自由式2表示的化合物的一个单元的组合类型。此外，低聚物可以表示多个衍生自由式1表示的化合物的单元和衍生自由式2表示的化合物的一个单元的组合类型。

[0132] 例如，由式3表示的化合物的二聚体可以是由下式3-4表示的化合物：

[0133] [式3-4]



[0135] 此外，本发明提供一种改性的基于共轭二烯的聚合物，其包含衍生自所述改性聚合引发剂的官能团。

[0136] 根据本发明实施方式的改性的基于共轭二烯的聚合物的特征在于包括衍生自基于共轭二烯的单体的重复单元，和在至少一个末端的衍生自包含来自自由式1表示的化合物的衍生单元的改性聚合引发剂的官能团。

[0137] 衍生自基于共轭二烯的单体的重复单元可以指通过所述基于共轭二烯的单体的聚合形成的重复单元，并且所述基于共轭二烯的单体可以是例如选自以下的一种或多种：1,3-丁二烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯，戊间二烯，3-丁基-1,3-辛二烯，异戊二烯，2-苯基-1,3-丁二烯和2-卤代-1,3-丁二烯(此处，卤素表示卤原子)。

[0138] 同时，所述改性的基于共轭二烯的共聚物可以是，例如，与衍生自所述基于共轭二烯的单体的重复单元一起进一步包括衍生自芳族乙烯基单体的重复单元的共聚物。

[0139] 所述衍生自芳族乙烯基单体的重复单元可以指在聚合期间由芳族乙烯基单体形成的重复单元，并且所述芳族乙烯基单体可以包括，例如，选自以下的一种或多种：苯乙烯， α -甲基苯乙烯，3-甲基苯乙烯，4-甲基苯乙烯，4-丙基苯乙烯，1-乙烯基萘，4-环己基苯乙烯，4-(对甲基苯基)苯乙烯和1-乙烯基-5-己基萘。

[0140] 根据本发明的一个实施方式，所述共聚物可以是无规共聚物，并且在这种情况下，物理性质中的每一种之间的平衡是优异的。所述无规共聚物可以指组成重复单元无序排列

的共聚物。

[0141] 同时,本发明实施方式中的改性的基于共轭二烯的聚合物可以通过包括以下步骤的制备方法制备:通过在烃溶剂中在包括来自自由式1表示的化合物的衍生单元和衍生自由式2表示的化合物的单元的改性聚合引发剂存在下聚合基于共轭二烯的单体,或者基于共轭二烯的单体和芳族乙烯基单体来制备结合有碱金属的活性聚合物。

[0142] 所述烃溶剂没有特别限制,但可以是,例如,选自正戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷、甲苯、苯和二甲苯中的一种或多种。

[0143] 所述基于共轭二烯的单体和所述芳族乙烯基单体与以上定义的相同。

[0144] 所述聚合可以通过包含极性添加剂来进行,并且基于总共100g的单体,所述极性添加剂可以以0.001g至50g,0.001g至10g,或0.005g至0.1g的量添加。此外,所述极性添加剂可以是选自以下的一种或多种:四氢呋喃、二(四氢呋喃)丙烷、二乙醚、环戊醚、二丙醚、亚乙基二甲醚、二乙二醇、二甲醚、叔丁氧基乙氧基乙烷、双(3-二甲基氨基乙基)醚、(二甲基氨基乙基)乙基醚、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺和四甲基乙二胺,特别是三乙胺或四甲基乙二胺,并且可以与可用于制备改性聚合引发剂的极性添加剂相同或不同。如果包含所述极性添加剂,并且共聚合基于共轭二烯的单体、或基于共轭二烯的单体和芳族乙烯基单体,则可以补偿它们反应速率的差异,并且可以实现诱导容易形成无规共聚物的效果。

[0145] 所述聚合可以是,例如,阴离子聚合,特别是通过阴离子的链增长反应在聚合物末端形成阴离子活性部分的活性阴离子聚合。另外,所述聚合可以是加热聚合、等温聚合或恒温聚合(绝热聚合)。恒温聚合指的是包括在加入有机金属化合物后使用反应自身产生的热进行聚合而不实施任选加热的步骤的聚合方法,以及所述加热聚合指的是包括注入有机金属化合物然后通过任选实施加热来增加温度的聚合方法。所述等温聚合是指加入有机金属化合物后通过实施加热或取热来增加热以使聚合物的温度保持恒定的聚合方法。

[0146] 此外,所述聚合可以在-20℃至200℃,0℃至150℃或10℃至120℃的温度范围内进行。

[0147] 此外,所述改性的基于共轭二烯的聚合物可以通过间歇式聚合方法或包括一个或多个反应器的连续型聚合方法制备。

[0148] 在下文中,将参考实施例更详细地解释本发明。然而,以下实施例仅用于说明本发明,并且本发明的范围不限于此。

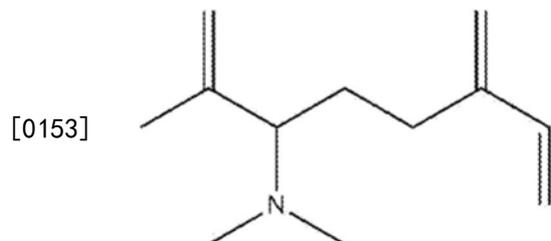
[0149] 实施例1

[0150] 准备两个2L的真空干燥的不锈钢压力容器。向第一压力容器中注入1822g己烷,250g由下式1-1表示的化合物和162g四甲基乙二胺以制备第一反应溶液。同时,向第二压力容器中注入385g液态的2.5M正丁基锂(在己烷中)和1845g己烷以制备第二反应溶液。在这种情况下,由式1-1表示的化合物、正丁基锂和四甲基乙二胺的摩尔比为1:1:1。每个压力容器的压力都保持在5巴,并使用质量流量计分别向连续反应器中通过第一连续通道以1.0g/min的注入速率注入第一反应溶液,通过第二连续通道以1.0g/min的注入速率注入第二反应溶液。在这种情况下,连续反应器的温度保持在25℃,并使用背压调节器将内压保持在2巴。在反应结束后,通过分子量分析通过由式1-1表示的化合物和最终得到的物质的分子量的改变,确保改性聚合引发剂的合成。由式1-1表示的化合物的分子量为179g/mol,而最终得到的物质即改性聚合引发剂的分子量为237g/mol。在这种情况下,改性聚合引发剂的分

子量代表用H代替Li得到的分子量。

[0151] 具体而言,通过GC/质谱分析进行分子量分析。在这种情况下,使用的柱是ZB-5MS (0.25mm (ID) × 30ml, 0.25μm d.f. 毛细管), 气体流速 (柱 (He)) 为1ml/min, 3分钟后以10°C/分钟速率将炉温从初始温度50°C升高到320°C并保持15分钟, 入口温度为250°C, 分流比为1/20, 并将注射量控制在0.2μl。另外, 在通过淬火质子化改性聚合引发剂的有机锂部分之后进行测量。

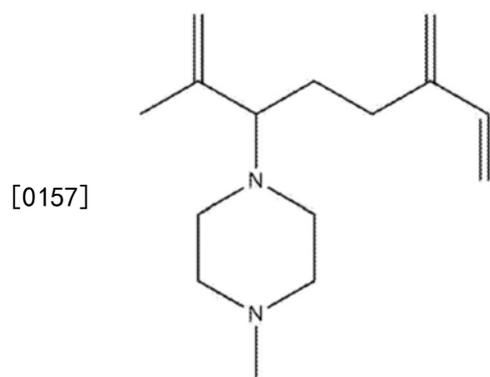
[0152] [式1-1]



[0154] 实施例2

[0155] 准备两个2L的真空干燥的不锈钢压力容器。向第一压力容器中注入1900g己烷, 250g由下式1-5表示的化合物和124g四甲基乙二胺以制备第一反应溶液。同时, 向第二压力容器中注入385g液态的2.5M正丁基锂 (在己烷中) 和2600g己烷以制备第二反应溶液。在这种情况下, 由式1-5表示的化合物、正丁基锂和四甲基乙二胺的摩尔比为1:1:1。每个压力容器的压力都保持在5巴, 并使用质量流量计分别向连续反应器中通过第一连续通道以1.0g/min的注入速率注入第一反应溶液, 通过第二连续通道以1.0g/min的注入速率注入第二反应溶液。在这种情况下, 连续反应器的温度保持在40°C, 并使用背压调节器将内压保持在2巴。在反应结束后, 通过分子量分析通过由式1-5表示的化合物和最终得到的物质的分子量的改变, 确保改性聚合引发剂的合成。由式1-5表示的化合物的分子量为234g/mol, 而最终得到的物质即改性聚合引发剂的分子量为292g/mol。在这种情况下, 改性聚合引发剂的分子量代表用H代替Li得到的分子量。通过与实施例1中相同的方法进行分子量分析。

[0156] [式1-5]

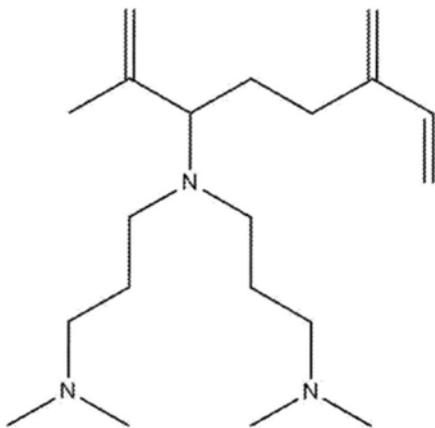


[0158] 实施例3

[0159] 准备两个2L的真空干燥的不锈钢压力容器。向第一压力容器中注入1900g己烷, 344g由下式1-11表示的化合物和124g四甲基乙二胺以制备第一反应溶液。同时, 向第二压力容器中注入370g液态的2.5M正丁基锂 (在己烷中) 和2600g己烷以制备第二反应溶液。在这种情况下, 由式1-11表示的化合物、正丁基锂和四甲基乙二胺的摩尔比为1:1:1。每个压

力容器的压力都保持在5巴,并使用质量流量计分别向连续反应器中通过第一连续通道以1.0g/min的注入速率注入第一反应溶液,通过第二连续通道以1.0g/min的注入速率注入第二反应溶液。在这种情况下,连续反应器的温度保持在40℃,并使用背压调节器将内压保持在2巴。在反应结束后,通过分子量分析通过由式1-11表示的化合物和最终得到的物质的分子量的改变,确保改性聚合引发剂的合成。由式1-11表示的化合物的分子量为321g/mol,而最终得到的物质即改性聚合引发剂的分子量为378g/mol。在这种情况下,改性聚合引发剂的分子量代表用H代替Li得到的分子量。通过与实施例1中相同的方法进行分子量分析。

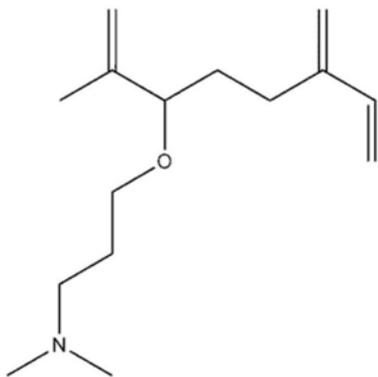
[0160] [式1-11]



[0162] 实施例4

[0163] 准备两个2L的真空干燥的不锈钢压力容器。向第一压力容器中注入1900g己烷,253g由下式1-7表示的化合物和124g四甲基乙二胺以制备第一反应溶液。同时,向第二压力容器中注入385g液态的2.5M正丁基锂(在己烷中)和2600g己烷以制备第二反应溶液。在这种情况下,由式1-7表示的化合物、正丁基锂和四甲基乙二胺的摩尔比为1:1:1。每个压力容器的压力都保持在5巴,并使用质量流量计分别向连续反应器中通过第一连续通道以1.0g/min的注入速率注入第一反应溶液,通过第二连续通道以1.0g/min的注入速率注入第二反应溶液。在这种情况下,连续反应器的温度保持在25℃,并使用背压调节器将内压保持在2巴。在反应结束后,通过分子量分析通过由式1-7表示的化合物和最终得到的物质的分子量的改变,确保改性聚合引发剂的合成。由式1-7表示的化合物的分子量为237g/mol,而最终得到的物质即改性聚合引发剂的分子量为295g/mol。在这种情况下,改性聚合引发剂的分子量代表用H代替Li得到的分子量。通过与实施例1中相同的方法进行分子量分析。

[0164] [式1-7]



[0166] 实施例5至8

[0167] 使用实施例1至实施例4中制备的改性聚合引发剂中的每一种制备具有衍生自改性聚合引发剂的官能团的改性的基于共轭二烯的聚合物。

[0168] 具体而言,向20L高压釜反应器中,在实施例1至实施例4中制备的每种改性聚合引发剂的存在下,加入21g苯乙烯,58g 1,3-丁二烯,581g无水正己烷,并在将温度从50°C升高至80°C的同时进行聚合直至聚合转化率达到99%。然后,注入1,3-丁二烯以封端聚合物的末端,并向其中加入14g其中30wt%的Wingstay K抗氧化剂溶解在己烷中的溶液。将由此获得的聚合物加入到使用蒸汽加热的热水中并搅拌以除去溶剂,然后滚筒干燥以除去残留的溶剂和水以制备改性的苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0169] 对如此制备的每种共聚物进行NMR分析,并确保共聚物链中存在氮原子,该氮原子是衍生自改性引发剂的官能团。