



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105814087 B

(45)授权公告日 2017.07.11

(21)申请号 201480064355.5

(22)申请日 2014.10.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105814087 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(30)优先权数据
61/885,669 2013.10.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/058563 2014.10.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/050947 EN 2015.04.09

(73)专利权人 株式会社普利司通
地址 日本东京都

(72)发明人 史蒂文·骆 J·S·迪克斯坦因

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C08C 19/44(2006.01)
C08F 36/04(2006.01)
C08F 4/54(2006.01)
C08F 4/56(2006.01)
C08L 19/00(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
C08F 136/06(2006.01)
C08L 9/00(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)

(56)对比文件
WO 0134659 A1,2001.05.17,
WO 2004020475 A1,2004.03.11,
US 5310798 A,1994.05.10,
CN 1494556 A,2004.05.05,

审查员 赵泽丽

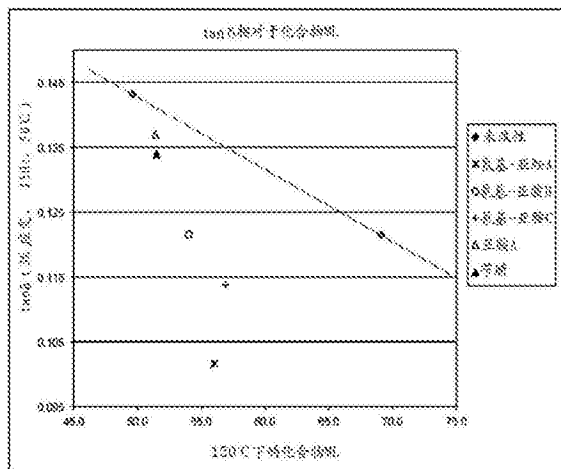
权利要求书3页 说明书30页 附图1页

(54)发明名称

用含有氰基基团的亚胺化合物官能化的聚
合物

(57)摘要

一种用于制备官能化聚合物的方法,所述方
法包括以下步骤:(i)使单体聚合以形成反应性
聚合物;和(ii)使所述反应性聚合物与含有氰基
基团的亚胺化合物反应。

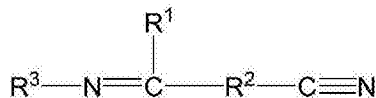


1. 一种用于制备官能化聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 使单体聚合以形成反应性聚合物,和

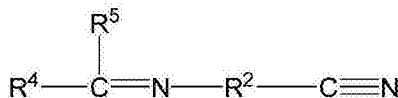
(ii) 使所述反应性聚合物与含有氰基基团的亚胺化合物反应,

其中所述含有氰基基团的亚胺化合物由式I所定义:



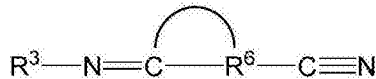
其中R¹为氢原子或单价有机基团,R²为键或二价有机基团,并且R³为单价有机基团,或其中R¹和R²接合形成三价有机基团,或者

其中所述含有氰基基团的亚胺化合物由式II所定义:



其中R⁴和R⁵各自独立地为氢原子或单价有机基团,并且R²为键或二价有机基团,或其中R⁴和R⁵接合形成二价有机基团。

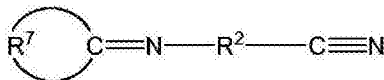
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含有氰基基团的亚胺化合物由式III所定义:



其中R³为单价有机基团,并且R⁶为三价有机基团。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中R¹、R²和R³不含杂环基团。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含有氰基基团的亚胺化合物由式IV所定义:



其中R²为键或二价有机基团,并且R⁷为二价有机基团。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中R²、R⁴和R⁵不含杂环基团。

6. 根据权利要求2所述的方法,其中R³和R⁶不含杂环基团。

7. 根据权利要求4所述的方法,其中R²和R⁷不含杂环基团。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含有氰基基团的亚胺化合物为N-(氰基次烷基)烷基胺、N-次烷基(氰基烷基)胺、N-(氰基次环烷基)烷基胺或N-次环烷基(氰基烷基)胺。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述含有氰基基团的亚胺化合物为选自N-[α-(氰基芳基)次烷基]芳基胺、N-(氰基次烷基)烷基胺、N-[α-(氰基芳基)次烷基]烷基胺和N-(氰基次烷基)芳基胺的N-(氰基次烷基)烷基胺。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述含有氰基基团的亚胺化合物为选自N-(α-芳基次烷基)(氰基芳基)胺、N-次烷基(氰基烷基)胺、N-(α-芳基次烷基)(氰基烷基)胺和N-次烷基(氰基芳基)胺的N-次烷基(氰基烷基)胺。

11. 根据权利要求8所述的方法,其中所述含有氰基基团的亚胺化合物为选自N-(氰基次环烷基)烷基胺和N-(氰基次环烷基)芳基胺的N-(氰基次环烷基)烷基胺。

12. 根据权利要求8所述的方法,其中所述含有氰基基团的亚胺化合物为选自N-次环烷基(氰基烷基)胺和N-次环烷基(氰基芳基)胺的N-次环烷基(氰基烷基)胺。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述单体包括共轭二烯单体。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述聚合步骤采用配位催化剂。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述配位催化剂为镧系元素基催化剂。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述镧系元素基催化剂包括(a)含镧系元素化合物、(b)烷化剂、和(c)卤素源。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述烷化剂包括铝氧烷和由式 AlR_nX_{3-n} 表示的有机铝化合物,其中各R可相同或不同,为经由碳原子衔接至铝原子的单价有机基团,其中各X可相同或不同,为氢原子、卤素原子、羧酸酯基团、烷氧基基团或芳氧基基团,并且其中n为1至3的整数。

18. 根据权利要求15所述的方法,其中所述使单体聚合的步骤是在包含少于20重量%有机溶剂的聚合混合物中发生的。

19. 根据权利要求13所述的方法,其中所述聚合步骤采用阴离子引发剂。

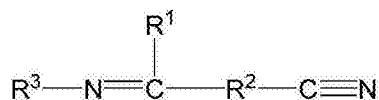
20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述阴离子引发剂为有机锂化合物。

21. 一种用于制备官能化聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 使共轭二烯单体以及任选的与所述共轭二烯单体可共聚的单体聚合,从而形成具有反应性链末端的聚合物;以及

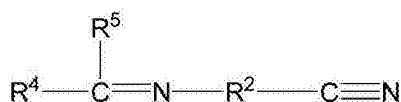
(ii) 使所述聚合物的所述反应性链末端与含有氰基基团的亚胺化合物反应,

其中所述含有氰基基团的亚胺化合物由式I所定义:



其中 R^1 为氢原子或单价有机基团, R^2 为键或二价有机基团,并且 R^3 为单价有机基团,或其中 R^1 和 R^2 接合形成三价有机基团,或者

其中所述含有氰基基团的亚胺化合物由式II所定义:



其中 R^4 和 R^5 各自独立地为氢原子或单价有机基团,并且 R^2 为键或二价有机基团,或其中 R^4 和 R^5 接合形成二价有机基团。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述聚合步骤采用配位催化剂或阴离子引发剂。

23. 根据权利要求22所述的方法,所述方法还包括在所述反应步骤后使所述聚物质子化的步骤。

24. 一种官能化聚合物,通过以下步骤制备:

(i) 使共轭二烯单体以及任选的与所述共轭二烯单体可共聚的单体聚合,从而形成具有反应性链末端的聚合物;以及

(ii) 使所述聚合物的所述反应性链末端与含有氰基基团的亚胺化合物反应,

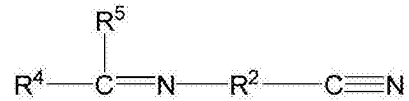
其中所述含有氰基基团的亚胺化合物由式I所定义:



其中 R^1 为氢原子或单价有机基团, R^2 为键或二价有机基团,并且 R^3 为单价有机基团,或

其中R¹和R²接合形成三价有机基团,或者

其中所述含有氰基基团的亚胺化合物由式II所定义:



其中R⁴和R⁵各自独立地为氢原子或单价有机基团,并且R²为键或二价有机基团,或其中R⁴和R⁵接合形成二价有机基团。

25. 一种轮胎部件,通过采用根据权利要求24所述的官能化聚合物来制备。

26. 一种可硫化组合物,包含:

根据权利要求24所述的官能化聚合物、填料和固化剂。

用含有氰基基团的亚胺化合物官能化的聚合物

[0001] 本申请要求2013年10月2日提交的美国临时申请序列号61/885,669的权益,该临时申请以引用方式并入本文。

技术领域

[0002] 本发明的一个或多个实施例涉及用含有氰基基团的亚胺化合物官能化的聚合物。

背景技术

[0003] 在轮胎制造领域,希望所采用的硫化橡胶可展示出降低的滞后(hysteresis),即,较少的机械能损耗成热能。例如,显示降低的滞后的硫化橡胶被有利地用于轮胎部件,如侧壁和胎面,以产生具有所需低滚动阻力的轮胎。硫化橡胶的滞后往往是由于在交联橡胶网络中的游离聚合物链末端,以及填料聚集体的解离。

[0004] 官能化聚合物已用来降低硫化橡胶的滞后。官能化聚合物的官能团可经由与填料颗粒的相互作用而减少游离聚合物链端的数目。此外,官能团可以减少填料聚集。虽然如此,赋予给聚合物的特定官能团是否可以降低滞后通常是不可预知的。

[0005] 官能化聚合物可通过用某些官能化剂对反应性聚合物进行聚合后处理来制备。然而,反应性聚合物是否可以通过用特定官能化剂处理而官能化可能是不可预知的。例如,针对一类型聚合物起作用的官能化剂不一定针对另一类型聚合物起作用且反之亦然。

[0006] 镧系元素基催化剂体系已知可用于聚合共轭二烯单体以形成具有高含量顺式-1,4-键的聚二烯。所得顺式-1,4-聚二烯可显示类活性(pseudo-living)特性,这是因为当完成聚合时,一些聚合物链具有可与某些官能化剂反应从而生成官能化顺式-1,4-聚二烯的反应性末端。

[0007] 与用其他催化剂体系如钛基、钴基和镍基催化剂体系制备的顺式-1,4-聚二烯相比,用镧系元素基催化剂体系产生的顺式-1,4-聚二烯通常具有线性主链,据信这提供更佳的拉伸特性、更高的耐磨性、更低的滞后和更佳的耐疲劳性。因此,用镧系元素基催化剂制备的顺式-1,4-聚二烯特别合适在轮胎部件如侧壁和胎面中使用。

[0008] 阴离子引发剂已知可用于聚合共轭二烯单体以形成具有1,2-、顺式-1,4-和反式1,4-键的组合的聚二烯。阴离子引发剂也可用于共聚合共轭二烯单体与乙烯基取代的芳族化合物。用阴离子引发剂制备的聚合物可显示活性特性,这是因为当完成聚合时,聚合物链具有活性末端,该活性末端能够与另外的单体反应以供进一步链增长或与某些官能化剂反应从而得到官能化聚合物。

[0009] 因为官能化聚合物尤其在轮胎的制造中是有利的,所以存在开发会提供降低的滞后的新官能化聚合物的需要。

发明内容

[0010] 本发明的一个或多个实施例提供一种制备官能化聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:(i)使单体聚合以形成反应性聚合物;和(ii)使所述反应性聚合物与含有氰基基团

的亚胺化合物反应。

[0011] 本发明的一个或多个实施例还提供一种制备官能化聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:(i)使共轭二烯单体以及任选的与所述共轭二烯单体可共聚的单体聚合,从而形成具有反应性链末端的聚合物;和(ii)使所述聚合物的反应性链末端与含有氰基基团的亚胺化合物反应。

[0012] 本发明的一个或多个实施例还提供一种官能化聚合物,所述官能化聚合物通过以下步骤制备:(i)使共轭二烯单体以及任选的与所述共轭二烯单体可共聚的单体聚合,从而形成具有反应性链末端的聚合物;和(ii)使所述聚合物的反应性链末端与含有氰基基团的亚胺化合物反应。

附图说明

[0013] 图1是由根据本发明的一个或多个实施例制备的官能化顺式-1,4-聚丁二烯所制备的硫化胶与由非官能化顺式-1,4-聚丁二烯制备的硫化胶相比的滞后损失($\tan\delta$)相对门尼粘度(130°C下的 ML_{1+4})的图线。

具体实施方式

[0014] 根据本发明的一个或多个实施例,反应性聚合物是通过使共轭二烯单体以及任选的与所述共轭二烯单体可共聚的单体聚合而制备的,然后使该反应性聚合物通过与含有氰基基团的亚胺化合物反应而官能化。所得官能化聚合物可用于制造轮胎部件。在一个或多个实施例中,所得官能化聚合物提供表现出有利的低滞后的轮胎部件。

[0015] 共轭二烯单体的例子包括1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯和2,4-己二烯。两种或更多种共轭二烯的混合物也可以用于共聚合中。

[0016] 与共轭二烯单体可共聚的单体的例子包括乙烯基取代的芳族化合物如苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基萘。

[0017] 在一个或多个实施例中,反应性聚合物通过配位聚合来制备,其中单体通过使用配位催化剂体系而聚合。配位聚合的关键机理特征已在书籍(例如,Kuran,W.,Principles of Coordination Polymerization;John Wiley&Sons:New York,2001(Kuran,W.,《配位聚合原理》;纽约约翰威立国际出版公司,2001年))和综述文章(例如,Mulhaupt,R.,Macromolecular Chemistry and Physics 2003,volume 204,pages 289-327(Mulhaupt,R.,《大分子化学和物理学》2003年,第204卷,第289-327页))中进行了论述。据信,配位催化剂通过一种涉及在将单体插入生长的聚合物链前使单体与活性金属中心配位或络合的机制而引发单体的聚合。配位催化剂的有利特征在于其提供聚合的立体化学控制并由此产生有规立构聚合物的能力。如本领域中已知的,存在许多形成配位催化剂的方法,但所有方法最终产生能够与单体配位并将单体插入活性金属中心与生长的聚合物链之间的共价键中的活性中间体。据信,共轭二烯的配位聚合经由 π -烯丙基络合物作为中间体而进行。配位催化剂可以为单组分体系、双组分体系、三组分体系或多组分体系。在一个或多个实施例中,配位催化剂可如下形成:将重金属化合物(例如,过渡金属化合物或含镧系元素化合物)、烷化剂(例如,有机铝化合物)和任选的其他助催化剂组分(例如,路易斯酸或路易斯碱)组合。

己基) (对-壬基苯基) 磷酸钕。

[0027] 合适的有机磷酸钕包括但不限于丁基磷酸钕、戊基磷酸钕、己基磷酸钕、庚基磷酸钕、辛基磷酸钕、(1-甲基庚基) 磷酸钕、(2-乙基己基) 磷酸钕、癸基磷酸钕、十二烷基磷酸钕、十八烷基磷酸钕、油烯基磷酸钕、苯基磷酸钕、(对-壬基苯基) 磷酸钕、丁基丁基磷酸钕、戊基戊基磷酸钕、己基己基磷酸钕、庚基庚基磷酸钕、辛基辛基磷酸钕、(1-甲基庚基) (1-甲基庚基) 磷酸钕、(2-乙基己基) (2-乙基己基) 磷酸钕、癸基癸基磷酸钕、十二烷基十二烷基磷酸钕、十八烷基十八烷基磷酸钕、油烯基油烯基磷酸钕、苯基苯基磷酸钕、(对-壬基苯基) (对-壬基苯基) 磷酸钕、丁基(2-乙基己基) 磷酸钕、(2-乙基己基) 丁基磷酸钕、(1-甲基庚基) (2-乙基己基) 磷酸钕、(2-乙基己基) (1-甲基庚基) 磷酸钕、(2-乙基己基) (对-壬基苯基) 磷酸钕和(对-壬基苯基) (2-乙基己基) 磷酸钕。

[0028] 合适的有机次磷酸钕包括但不限于丁基次磷酸钕、戊基次磷酸钕、己基次磷酸钕、庚基次磷酸钕、辛基次磷酸钕、(1-甲基庚基) 次磷酸钕、(2-乙基己基) 次磷酸钕、癸基次磷酸钕、十二烷基次磷酸钕、十八烷基次磷酸钕、油烯基次磷酸钕、苯基次磷酸钕、(对-壬基苯基) 次磷酸钕、二丁基次磷酸钕、二戊基次磷酸钕、二己基次磷酸钕、二庚基次磷酸钕、二辛基次磷酸钕、双(1-甲基庚基) 次磷酸钕、双(2-乙基己基) 次磷酸钕、二癸基次磷酸钕、二(十二烷基) 次磷酸钕、二(十八烷基) 次磷酸钕、二(油烯基) 次磷酸钕、二苯基次磷酸钕、双(对-壬基苯基) 次磷酸钕、丁基(2-乙基己基) 次磷酸钕、(1-甲基庚基) (2-乙基己基) 次磷酸钕和(2-乙基己基) (对-壬基苯基) 次磷酸钕。

[0029] 合适的钕氨基甲酸盐包括但不限于二甲基氨基甲酸钕、二乙基氨基甲酸钕、二异丙基氨基甲酸钕、二丁基氨基甲酸钕和二苄基氨基甲酸钕。

[0030] 合适的钕二硫代氨基甲酸盐包括但不限于二甲基二硫代氨基甲酸钕、二乙基二硫代氨基甲酸钕、二异丙基二硫代氨基甲酸钕、二丁基二硫代氨基甲酸钕和二苄基二硫代氨基甲酸钕。

[0031] 合适的钕黄原酸盐包括但不限于甲基黄原酸钕、乙基黄原酸钕、异丙基黄原酸钕、丁基黄原酸钕和苄基黄原酸钕。

[0032] 合适的钕 β -二酮酸盐(β -diketonates)包括但不限于乙酰基丙酮钕、三氟乙酰基丙酮钕、六氟乙酰基丙酮钕、苯甲酰丙酮钕和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮钕。

[0033] 合适的钕醇盐或酚盐包括但不限于甲醇钕、乙醇钕、异丙醇钕、2-乙基己醇钕、苯酚钕、壬基苯酚钕和萘酚钕。

[0034] 合适的钕卤化物包括但不限于氟化钕、氯化钕、溴化钕和碘化钕。合适的钕类卤化物包括但不限于氰化钕、氰酸钕、硫氰酸钕、叠氮化钕和亚铁氰化钕。合适的钕卤氧化物包括但不限于氟氧化钕、氯氧化钕和溴氧化钕。路易斯碱,如四氢呋喃(“THF”)可以用作用于使这类钕化合物在惰性有机溶剂中增溶的助剂。在采用镧系元素卤化物、镧系元素卤氧化物或其他含有卤素原子的含镧系元素化合物的情况下,该含镧系元素化合物还可任选地提供镧系元素基催化剂体系中的卤素源的全部或一部分。

[0035] 如本文所用,术语有机镧系元素化合物是指含有至少一个镧系元素-碳键的任何含镧系元素化合物。这些化合物主要(但非排他性地)为包含以下的那些化合物:环戊二烯基(“Cp”)、取代的环戊二烯基、烯丙基和取代的烯丙基配体。合适的有机镧系元素化合物包括但不限于 Cp_3Ln 、 Cp_2LnR 、 Cp_2LnCl 、 $CpLnCl_2$ 、 $CpLn$ (环辛四烯)、 $(C_5Me_5)_2LnR$ 、 LnR_3 、 Ln (烯丙

基)₃和Ln(烯丙基)₂Cl,其中Ln表示镧系元素原子,且R表示烷基。在一个或多个实施例中,可用于本发明中的烷基基团可含有杂原子如氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0036] 如上所述本发明中采用的镧系元素基催化剂体系可包含烷化剂。在一个或多个实施例中,烷化剂(也可称为烷基化剂)包括可向另一种金属转移一个或多个烷基基团的有机金属化合物。通常,这些试剂包括正电性金属,如第1族、第2族和第3族金属(IA、IIA和IIIA族金属)的有机金属化合物。可用于本发明中的烷化剂包括但不限于有机铝和有机镁化合物。如本文所用,术语有机铝化合物是指含有至少一个铝-碳键的任何铝化合物。在一个或多个实施例中,可采用可溶于烃溶剂中的有机铝化合物。如本文所用,术语有机镁化合物是指含有至少一个镁-碳键的任何镁化合物。在一个或多个实施例中,可采用可溶于烃中的有机镁化合物。如将在下文中更详细地描述的,若干种合适的烷化剂可呈卤化物的形式。在烷化剂包含卤素原子的情况下,该烷化剂还可用作上述催化剂体系中的卤素源的全部或一部分。

[0037] 在一个或多个实施例中,可用于镧系元素基催化剂体系中的有机铝化合物包括由通式 AlR_nX_{3-n} 表示的那些,其中每个R可独立地为经由碳原子附接至铝原子的单价有机基团,其中每个X可独立地为氢原子、卤素原子、羧酸酯基团、烷氧基基团或芳氧基基团,并且其中n可为1至3的范围内的整数。在一个或多个实施例中,每个R可独立地为烷基基团如烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基基团,其中每个基团含有1个碳原子或形成该基团的适宜最小碳原子数至最多约20个碳原子。这些烷基基团可以含有杂原子,包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0038] 由通式 AlR_nX_{3-n} 表示的有机铝化合物类型包括但不限于三烷基铝、氢化二烷基铝、二氢化烷基铝、羧酸二烷基铝、双(羧酸)烷基铝、二烷基铝醇盐、烷基铝二醇盐、二烷基铝卤化物、烷基铝二卤化物、二烷基铝酚盐和烷基铝二酚盐化合物。在一个实施例中,烷化剂可包括三烷基铝、氢化二烷基铝和/或二氢化烷基铝化合物。在一个实施例中,当烷化剂包括氢化有机铝化合物时,上述卤素源可由卤化锡提供,如美国专利No.7,008,899中所公开,该专利以全文引用方式并入本文。

[0039] 合适的三烷基铝化合物包括但不限于三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三-正丙基铝、三异丙基铝、三-正丁基铝、三-叔丁基铝、三-正戊基铝、三新戊基铝、三-正己基铝、三-正辛基铝、三(2-乙基己基)铝、三环己基铝、三(1-甲基环戊基)铝、三苯基铝、三-对甲苯基铝、三(2,6-二甲基苯基)铝、三苄基铝、二乙基苯基铝、二乙基-对甲苯基铝、二乙基苄基铝、乙基二苯基铝、乙基二-对甲苯基铝和乙基二苄基铝。

[0040] 合适的氢化二烷基铝化合物包括但不限于氢化二乙基铝、氢化二-正丙基铝、氢化二异丙基铝、氢化二-正丁基铝、氢化二异丁基铝、氢化二-正辛基铝、氢化二苯基铝、氢化二-对甲苯基铝、氢化二苄基铝、氢化苯基乙基铝、氢化苯基-正丙基铝、氢化苯基异丙基铝、氢化苯基-正丁基铝、氢化苯基异丁基铝、氢化苯基-正辛基铝、氢化对甲苯基乙基铝、氢化对甲苯基-正丙基铝、氢化对甲苯基异丙基铝、氢化对甲苯基-正丁基铝、氢化对甲苯基异丁基铝、氢化对甲苯基-正辛基铝、氢化苄基乙基铝、氢化苄基-正丙基铝、氢化苄基异丙基铝、氢化苄基-正丁基铝、氢化苄基异丁基铝和氢化苄基-正辛基铝。

[0041] 合适的烷基铝二氢化物包括但不限于二氢化乙基铝、二氢化正丙基铝、二氢化异

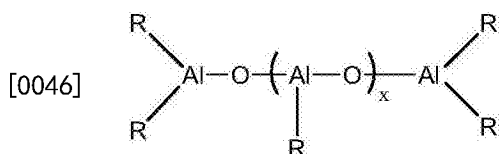
丙基铝、二氢化正丁基铝、二氢化异丁基铝和二氢化正辛基铝。

[0042] 合适的卤化二烷基铝化合物包括但不限于氯化二乙基铝、氯化二-正丙基铝、氯化二异丙基铝、氯化二-正丁基铝、氯化二异丁基铝、氯化二-正辛基铝、氯化二苯基铝、氯化二-对甲苯基铝、氯化二苄基铝、氯化苄基乙基铝、氯化苄基-正丙基铝、氯化苄基异丙基铝、氯化苄基-正丁基铝、氯化苄基异丁基铝、氯化苄基-正辛基铝、氯化对甲苯基乙基铝、氯化对甲苯基-正丙基铝、氯化对甲苯基异丙基铝、氯化对甲苯基-正丁基铝、氯化对甲苯基异丁基铝、氯化对甲苯基-正辛基铝、氯化苄基乙基铝、氯化苄基-正丙基铝、氯化苄基异丙基铝、氯化苄基-正丁基铝、氯化苄基异丁基铝和氯化苄基-正辛基铝。

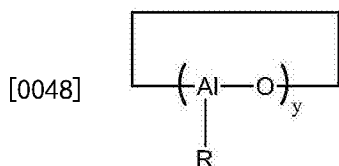
[0043] 合适的二卤化烷基铝化合物包括但不限于二氯化乙基铝、二氯化正丙基铝、二氯化异丙基铝、二氯化正丁基铝、二氯化异丁基铝和二氯化正辛基铝。

[0044] 可由通式 AlR_nX_{3-n} 表示的可用作烷化剂的其他有机铝化合物包括但不限于己酸二甲基铝、辛酸二乙基铝、2-乙基己酸二异丁基铝、新癸酸二甲基铝、硬脂酸二乙基铝、油酸二异丁基铝、甲基铝双(己酸盐)、乙基铝双(辛酸盐)、异丁基铝双(2-乙基己酸盐)、甲基铝双(新癸酸盐)、乙基铝双(硬脂酸盐)、异丁基铝双(油酸盐)、二甲基铝甲醇盐、二乙基铝甲醇盐、二异丁基铝甲醇盐、二甲基铝乙醇盐、二乙基铝乙醇盐、二异丁基铝乙醇盐、二甲基铝苯酚盐、二乙基铝苯酚盐、二异丁基铝苯酚盐、甲基铝二甲醇盐、乙基铝二甲醇盐、异丁基铝二甲醇盐、甲基铝二乙醇盐、乙基铝二乙醇盐、异丁基铝二乙醇盐、甲基铝二苯酚盐、乙基铝二苯酚盐和异丁基铝二苯酚盐。

[0045] 另一类适合用作镧系元素基催化剂体系中的烷化剂的有机铝化合物为铝氧烷。铝氧烷可包括：低聚线性铝氧烷，其可由以下通式表示：



[0047] 和低聚环状铝氧烷，其可由以下通式表示：



[0049] 其中 x 可为1至约100或约10至约50的范围内的整数； y 可为2至约100或约3至约20的范围内的整数；并且其中每个 R 可独立地为经由碳原子附接至铝原子的单价有机基团。在一个实施例中，每个 R 可独立地为烃基基团，包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基基团，其中每个基团含有1个碳原子或形成该基团的适宜最小碳原子数至最多约20个碳原子。这些烃基基团也可以含有杂原子，包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。应注意，如在本申请中使用的铝氧烷的摩尔数是指铝原子的摩尔数，而不是低聚铝氧烷分子的摩尔数。这一惯例通常用于利用铝氧烷的催化剂体系的领域中。

[0050] 铝氧烷可以通过三烷基铝化合物与水反应来制备。该反应可以根据已知的方法来进行，如例如，(1)一种方法，其中将三烷基铝化合物溶解在有机溶剂中，然后与水接触，(2)一种方法，其中将三烷基铝化合物与例如金属盐中所含的结晶水、或无机或有机化合物中

吸附的水反应,或(3)一种方法,其中三烷基铝化合物在要聚合的单体或单体溶液的存在下与水反应。

[0051] 合适的铝氧烷化合物包括但不限于甲基铝氧烷(“MAO”)、改性的甲基铝氧烷(“MMAO”)、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、正己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基己基铝氧烷、环己基铝氧烷、1-甲基环戊基铝氧烷、苯基铝氧烷和2,6-二甲基苯基铝氧烷。改性的甲基铝氧烷可以通过使用本领域技术人员已知的技术,用C₂至C₁₂烃基基团,优选用异丁基基团取代甲基铝氧烷中约20至80%的甲基基团来形成。

[0052] 在一个或多个实施例中,铝氧烷可单独使用或与其他有机铝化合物组合使用。在一个实施例中,可组合地采用甲基铝氧烷与至少一种其他有机铝化合物(例如,AlR_nX_{3-n})如氢化二异丁基铝。以全文引用方式并入本文的美国专利公开No. 2008/0182954提供了其中可组合地采用铝氧烷与有机铝化合物的其他例子。

[0053] 如上所述,可用于镧系元素基催化剂体系中的烷化剂可包括有机镁化合物。在一个或多个实施例中,可利用的有机镁化合物包括由通式MgR₂表示的那些,其中每个R可独立地为经由碳原子附接至镁原子的单价有机基团。在一个或多个实施例中,每个R可独立地为烃基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基基团,其中每个基团含有1个碳原子或形成该基团的适宜最小碳原子数至最多约20个碳原子。这些烃基基团也可以含有杂原子,包括但不限于氮、氧、硅、硫和磷原子。

[0054] 合适的可以由通式MgR₂表示的有机镁化合物包括但不限于二乙基镁、二-正丙基镁、二异丙基镁、二丁基镁、二己基镁、二苯基镁和二苄基镁。

[0055] 另一类可用作烷化剂的有机镁化合物可由通式RMgX表示,其中R可为经由碳原子附接至镁原子的单价有机基团,并且X可为氢原子、卤素原子、羧酸酯基团、烷氧基基团或芳氧基基团。在烷化剂为包含卤素原子的有机镁化合物时,该有机镁化合物既可作为烷化剂又可用作催化剂体系中的卤素源的至少一部分。在一个或多个实施例中,R可为烃基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基基团,其中每个基团含有1个碳原子或形成该基团的适宜最小碳原子数至最多约20个碳原子。这些烃基基团也可以含有杂原子,包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。在一个实施例中,X可为羧酸酯基团、烷氧基基团或芳氧基基团,其中每个基团含有1至约20个碳原子。

[0056] 可以由通式RMgX表示的有机镁化合物的类型包括但不限于氢化烷基镁、卤化烷基镁、羧酸烷基镁、烷氧化烷基镁和芳氧化烷基镁。

[0057] 合适的可以由通式RMgX表示的有机镁化合物包括但不限于氢化甲基镁、氢化乙基镁、氢化丁基镁、氢化己基镁、氢化苯基镁、氢化苄基镁、氯化甲基镁、氯化乙基镁、氯化丁基镁、氯化己基镁、氯化苯基镁、氯化苄基镁、溴化甲基镁、溴化乙基镁、溴化丁基镁、溴化己基镁、溴化苯基镁、溴化苄基镁、己酸甲基镁、己酸乙基镁、己酸丁基镁、己酸己基镁、己酸苯基镁、己酸苄基镁、乙醇甲基镁、乙醇乙基镁、乙醇丁基镁、乙醇己基镁、乙醇苯基镁、乙醇苄基镁、苯酚甲基镁、苯酚乙基镁、苯酚丁基镁、苯酚己基镁、苯酚苯基镁和苯酚苄基镁。

[0058] 如上所述,本发明中所用的镧系元素基催化剂体系可包含卤素源。如本文所用,术

语卤素源是指包含至少一个卤素原子的任何物质。在一个或多个实施例中，卤素源的至少一部分可由上述含镧系元素化合物和/或上述烷化剂(当这些化合物含有至少一个卤素原子时)提供。换句话说，所述含镧系元素化合物既可用作含镧系元素化合物又可用作卤素源的至少一部分。相似地，烷化剂既可用作烷化剂又可用作卤素源的至少一部分。

[0059] 在另一个实施例中，卤素源的至少一部分可以单独的不同含卤素化合物的形式存在于催化剂体系中。含有一个或多个卤素原子的各种化合物或其混合物可以被用作卤素源。卤素原子的例子包括但不限于氟、氯、溴和碘。也可以使用两种或更多种卤素原子的组合。可溶于烃溶剂中的含卤素化合物适合用于本发明中。然而，不溶于烃的含卤素化合物可以在聚合体系中悬浮以形成催化活性物质，并且因此也是可用的。

[0060] 可采用的含卤素化合物的可用类型包括但不限于卤素单质、混合卤素、卤化氢、有机卤化物、无机卤化物、金属卤化物和有机金属卤化物。

[0061] 合适的卤素单质包括但不限于氟、氯、溴和碘。合适的混合卤素的一些具体例子包括一氯化碘、一溴化碘、三氯化碘和五氟化碘。

[0062] 合适的卤化氢包括但不限于氟化氢、氯化氢、溴化氢和碘化氢。

[0063] 合适的有机卤化物包括但不限于叔丁基氯、叔丁基溴、烯丙基氯、烯丙基溴、苄基氯、苄基溴、氯-二苯基甲烷、溴-二苯基甲烷、三苯基甲基氯、三苯基甲基溴、亚苄基氯、亚苄基溴、甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、苯甲酰氯、苯甲酰溴、丙酰氯、丙酰溴、氯甲酸甲酯和溴甲酸甲酯。

[0064] 合适的无机卤化物包括但不限于三氯化磷、三溴化磷、五氯化磷、三氯化磷、三溴化磷、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氯化硅、四氯化硅、四溴化硅、四碘化硅、三氯化砷、三溴化砷、三碘化砷、四氯化硒、四溴化硒、四氯化碲、四溴化碲和四碘化碲。

[0065] 合适的金属卤化物包括但不限于四氯化锡、四溴化锡、三氯化铝、三溴化铝、三氯化镱、五氯化镱、三溴化镱、三碘化铝、三氟化铝、三氯化镓、三溴化镓、三碘化镓、三氟化镓、三氯化铟、三溴化铟、三碘化铟、三氟化铟、四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、二氯化锌、二溴化锌、二碘化锌和二氟化锌。

[0066] 合适的有机金属卤化物包括但不限于氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、溴化二甲基铝、溴化二乙基铝、氟化二甲基铝、氟化二乙基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二溴化甲基铝、二溴化乙基铝、二氟化甲基铝、二氟化乙基铝、倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化异丁基铝、氯化甲基镁、溴化甲基镁、碘化甲基镁、氯化乙基镁、溴化乙基镁、氯化丁基镁、溴化丁基镁、氯化苯基镁、溴化苯基镁、氯化苄基镁、氯化三甲基锡、溴化三甲基锡、氯化三乙基锡、溴化三乙基锡、二氯化二-叔丁基锡、二溴化二-叔丁基锡、二氯化二丁基锡、二溴化二丁基锡、氯化三丁基锡和溴化三丁基锡。

[0067] 在一个或多个实施例中，镧系元素基催化剂体系可包含含有非配位阴离子的化合物或非配位阴离子前体。在一个或多个实施例中，可采用含有非配位阴离子的化合物或非配位阴离子前体代替上述卤素源。非配位阴离子是一个空间庞大的阴离子，其由于位阻而不与例如催化剂体系的活性中心形成配位键。适用于本发明中的非配位阴离子包括但不限于四芳基硼酸根阴离子和氟化四芳基硼酸根阴离子。含非配位阴离子的化合物也可含有抗衡阳离子，如碳鎓、铵或磷阳离子。示例性的抗衡阳离子包括但不限于三芳基碳鎓阳离子和N,N-二烷基苯铵阳离子。含有非配位阴离子和抗衡阳离子的化合物的例子包括但不限于三

苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐和N,N-二甲基苯铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐。

[0068] 此实施例中也可使用非配位阴离子前体。非配位阴离子前体是能够在反应条件下形成非配位阴离子的化合物。适用的非配位阴离子前体包括但不限于三芳基硼化合物BR₃, 其中R为强吸电子芳基基团,如五氟苯基或3,5-双(三氟甲基)苯基基团。

[0069] 用于本发明中的镧系元素基催化剂组合物可以通过组合或混合上述催化剂成分而形成。尽管一种或多种活性催化剂物质据信由镧系元素基催化剂成分的组合产生,但各种催化剂成分或组分之间相互作用或反应的程度不能以任何大的确定度知晓。因此,采用术语“催化剂组合物”来涵盖成分的简单混合物、由物理或化学吸引力所致的各种成分的络合物、成分的化学反应产物或者前述的组合。

[0070] 前述镧系元素基催化剂组合物可以在宽范围的催化剂浓度和催化剂成分比下具有高的催化活性以将共轭二烯聚合成顺式-1,4-聚二烯。几个因素可能影响催化剂成分中的任何一种的最佳浓度。例如,因为催化剂成分可相互作用而形成活性物质,所以任何一种催化剂成分的最佳浓度可取决于其他催化剂成分的浓度。

[0071] 在一个或多个实施例中,烷化剂与含镧系元素化合物的摩尔比(烷化剂/Ln)可从约1:1至约1,000:1变化,在其他实施例中从约2:1至约500:1变化,以及在其他实施例中从约5:1至约200:1变化。

[0072] 在其中采用铝氧烷和至少一种其他有机铝试剂二者作为烷化剂的那些实施例中,铝氧烷与含镧系元素化合物的摩尔比(铝氧烷/Ln)可从5:1至约1,000:1变化,在其他实施例中从约10:1至约700:1变化,以及在其他实施例中从约20:1至约500:1变化;并且所述至少一种其他有机铝化合物与含镧系元素化合物的摩尔比(Al/Ln)可从约1:1至约200:1变化,在其他实施例中从约2:1至约150:1变化,以及在其他实施例中从约5:1至约100:1变化。

[0073] 含卤素化合物与含镧系元素化合物的摩尔比最好以卤素源中卤素原子的摩尔数与含镧系元素化合物中镧系元素原子的摩尔数之比(卤素/Ln)来描述。在一个或多个实施例中,卤素/Ln摩尔比可从约0.5:1至约20:1变化,在其他实施例中从约1:1至约10:1变化,以及在其他实施例中从约2:1至约6:1变化。

[0074] 在另一实施例中,非配位阴离子或非配位阴离子前体与含镧系元素化合物的摩尔比(An/Ln)可为约0.5:1至约20:1,在其他实施例中为约0.75:1至约10:1,以及在其他实施例中为约1:1至约6:1。

[0075] 镧系元素基催化剂组合物可通过各种方法来形成。

[0076] 在一个实施例中,镧系元素基催化剂组合物可通过以逐步或同时的方式将催化剂成分添加至含有单体和溶剂的溶液,或添加至本体单体而原位形成。在一个实施例中,可首先加入烷化剂,然后是含镧系元素化合物,再然后是卤素源或是含有非配位阴离子的化合物或非配位阴离子前体。

[0077] 在另一个实施例中,可预先形成镧系元素基催化剂组合物。即,在可为约-20℃至约80℃的合适温度下,在不存在任何单体或存在少量的至少一种共轭二烯单体的情况下,在聚合体系外部将催化剂成分预混。可用于预先形成催化剂的共轭二烯单体的量的范围可为每摩尔含镧系元素化合物约1至约500摩尔,在其他实施例中约5至约250摩尔,以及在其他实施例中约10至约100摩尔。如果需要,所得催化剂组合物可以在添加到要聚合的单体前

经过老化。

[0078] 在另一实施例中,可以通过使用两阶段方法而形成镧系元素基催化剂组合物。第一阶段包括在可为约-20°C至约80°C的合适温度下,在不存在任何单体或存在少量的至少一种共轭二烯单体的情况下,将烷化剂与含镧系元素化合物组合。在第一阶段中采用的单体的量可与上述用于预先形成催化剂的量相似。在第二阶段中,可以逐步或同时的方式将在第一阶段形成的混合物和卤素源、非配位阴离子或非配位阴离子前体加载入到要聚合的单体中。

[0079] 在一个或多个实施例中,反应性聚合物通过阴离子聚合来制备,其中单体通过使用阴离子引发剂而聚合。阴离子聚合的关键机理特征已在书籍(例如,Hsieh,H.L.;Quirk,R.P.*Anionic Polymerization:Principles and Practical Applications*;Marcel Dekker:New York,1996(Hsieh,H.L.;Quirk,R.P.《阴离子聚合:原理和实际应用》;纽约马塞尔·德克尔出版社,1996年))和综述文章(例如,Hadjichristidis,N.;Pitsikalis,M.;Pispas,S.;Iatrou,H.;*Chem.Rev.*2001,101(12),3747-3792(Hadjichristidis,N.;Pitsikalis,M.;Pispas,S.;Iatrou,H.;《化学综述》,2001年,第101卷第12期,第3747-3792页))中描述。阴离子引发剂可有利地产生活性聚合物,该活性聚合物在淬灭前能够与另外的单体反应以供进一步链增长或与某些官能化剂反应从而得到官能化聚合物。

[0080] 本发明的实践不受任何特定阴离子引发剂的选择的限制。在一个或多个实施例中,采用的阴离子引发剂是在聚合物链的前端(即,聚合物从其开始的位置)赋予官能团的官能引发剂。在特定实施例中,官能团包括一个或多个杂原子(例如,氮、氧、硼、硅、硫、锡和磷原子)或杂环基团。在某些实施例中,与由不包括官能团的聚合物制备的类似的填充了炭黑的硫化胶相比,所述官能团降低了由包含官能团的聚合物制备的填充了炭黑的硫化胶的50°C滞后损失。

[0081] 示例性的阴离子引发剂包括有机锂化合物。在一个或多个实施例中,有机锂化合物可包括杂原子。在这些或其他实施例中,有机锂化合物可包括一种或多种杂环基团。

[0082] 有机锂化合物的类型包括烷基锂、芳基锂化合物和环烷基锂化合物。有机锂化合物的具体例子包括乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、正戊基锂、异戊基锂和苯基锂。

[0083] 其他阴离子引发剂包括烷基镁卤化物化合物,如溴化丁基镁和溴化苯基镁。还有其他阴离子引发剂包括有机钠化合物,例如苯基钠和2,4,6-三甲基苯基钠。还设想的是那些产生二-活性聚合物的阴离子引发剂,其中聚合物链的两端都具有活性。此类引发剂的例子包括二锂代(dilithio)引发剂,例如通过1,3-二异丙烯基苯与仲丁基锂反应制备的那些。这些和相关的双官能引发剂公开于美国专利No.3,652,516中,该专利以引用方式并入本文。也可采用自由基阴离子引发剂,包括在美国专利No.5,552,483中描述的那些引发剂,该专利以引用方式并入本文。

[0084] 在特定实施例中,有机锂化合物包括含环胺化合物如六亚甲基亚氨基锂(lithiohexamethyleneimine)。这些和相关的适用的引发剂公开于以下专利中:美国专利No.5,332,810、No.5,329,005、No.5,578,542、No.5,393,721、No.5,698,646、No.5,491,230、No.5,521,309、No.5,496,940、No.5,574,109和No.5,786,441,这些专利以引用方式并入本文。在其他实施例中,有机锂化合物包括锂化烷基硫缩醛如2-锂代-2-甲基-1,3-二噻

烷。这些和相关的适用的引发剂公开在美国专利公开No. 2006/0030657、No. 2006/0264590和No. 2006/0264589中,这些专利以引用方式并入本文。在其他实施例中,有机锂化合物包括含烷氧基甲硅烷基的引发剂,例如锂化叔丁基二甲基丙氧基硅烷。这些和相关的适用的引发剂公开在美国专利公开No. 2006/0241241中,该专利以引用方式并入本文。

[0085] 在一个或多个实施例中,采用的阴离子引发剂是三烷基锡锂化合物如三正丁基锡锂。这些和相关的适用的引发剂公开于美国专利No. 3,426,006和No. 5,268,439,这些专利以引用方式并入本文。

[0086] 当通过阴离子聚合制备包含共轭二烯单体和乙烯基取代的芳族单体的弹性体共聚物时,共轭二烯单体与乙烯基取代的芳族单体可以95:5至50:50的重量比,或在其他实施例中可以90:10至65:35的重量比来使用。为了促进共聚单体在共聚中的无规化,并控制聚合物的微结构(如共轭二烯单体的1,2-键),可与阴离子引发剂一起使用无规化剂,其通常为极性配位剂。

[0087] 适于用作无规化剂的化合物包括那些具有氧或氮杂原子和非键合电子对的化合物。无规化剂的示例性类型包括线性和环状低聚氧杂环戊基(oxolanyl)烷烃;单和低聚亚烷基二醇的二烷基醚(也称为甘醇二甲醚);冠醚;叔胺;线性THF低聚物;碱金属醇盐;和碱金属磺酸盐。线性和环状低聚氧杂环戊基烷烃描述于美国专利No. 4,429,091中,该专利以引用方式并入本文。无规化剂的具体例子包括2,2-双(2'-四氢呋喃基)丙烷、1,2-二甲氧基乙烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA)、四氢呋喃(THF)、1,2-二哌啶基乙烷、二哌啶基甲烷、六甲基磷酰胺、N,N'-二甲基哌啶、二氮杂二环辛烷、二甲醚、二乙醚、三正丁胺、叔戊醇钾、4-十二烷基磺酸钾及其混合物。

[0088] 要采用的无规化剂的量可以取决于各种因素,例如聚合物的期望微结构、单体与共聚单体的比例、聚合温度以及所采用的特定无规化剂的性质。在一个或多个实施例中,采用的无规化剂的量可为每摩尔阴离子引发剂介于0.05至100摩尔之间。

[0089] 阴离子引发剂和无规化剂可以通过各种方法引入到聚合体系中。在一个或多个实施例中,阴离子引发剂和无规化剂可以逐步或同时的方式分别添加至要聚合的单体中。在其他实施例中,阴离子引发剂和无规化剂可以在不存在任何单体的情况下或在存在少量单体的情况下在聚合体系外部预混,可将所得混合物老化(如果需要),然后添加至要聚合的单体中。

[0090] 在一个或多个实施例中,为了便于将催化剂或引发剂递送至聚合体系,不管是否使用配位催化剂或阴离子引发剂以制备反应性聚合物,均可将溶剂用作载体以溶解或悬浮催化剂或引发剂。在其他实施例中,单体可用作载体。在其他实施例中,可在不使用任何溶剂的情况下,将催化剂或引发剂以它们的纯态使用。

[0091] 在一个或多个实施例中,合适的溶剂包括在存在催化剂或引发剂的情况下的单体聚合期间不会进行聚合或掺入增长的聚合物链中的那些有机化合物。在一个或多个实施例中,这些有机物在常温常压下为液态。在一个或多个实施例中,这些有机溶剂对催化剂或引发剂是惰性的。示例性有机溶剂包括具有低或相对低沸点的烃,例如芳香族烃、脂肪族烃和脂环族烃。芳香族烃的非限制性例子包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯和三甲苯。脂肪族烃的非限制性例子包括正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、异戊烷、异己烷、异戊烷类、异辛烷、2,2-二甲基丁烷、石油醚、煤油和石油精。脂环族烃的非限制性例子包括

环戊烷、环己烷、甲基环戊烷和甲基环己烷。也可使用上述烃的混合物。如本领域中所知,出于环境原因,宜使用脂肪族和脂环族烃。低沸点烃溶剂通常在聚合反应完成时被从聚合物分离。

[0092] 有机溶剂的其他例子包括具有高分子量的高沸点烃,包括常用于充油(oil-extend)聚合物的烃油。这些油的例子包括石蜡油、芳族油、环烷油、除了蓖麻油以外的植物油和包括MES、TDAE、SRAE、重环烷油的低PCA油。由于这些烃是非挥发性的,因此它们一般地不需要分离并保持掺入聚合物中。

[0093] 根据本发明的反应性聚合物的制备可在存在催化有效量的催化剂或引发剂的情况下通过共轭二烯单体、任选地和与共轭二烯单体可共聚的单体一起聚合来实现。催化剂或引发剂、共轭二烯单体、任选的共聚单体和任何溶剂(如果采用的话)的引入形成聚合混合物,在其中形成反应性聚合物。要采用的催化剂或引发剂的量可取决于各种因素的相互作用,如使用的催化剂或引发剂的类型、成分的纯度、聚合温度、所需的聚合速率和转化率、所需的分子量和许多其他因素。因此,具体的催化剂或引发剂量不能明确阐述,除了说可以使用催化有效量的催化剂或引发剂以外。

[0094] 在一个或多个实施例中,使用的配位金属化合物(例如含镧系元素化合物)的量基于每100克单体计可从约0.001至约2mmol变化,在其他实施例中从约0.005至约1mmol变化,以及在其他实施例中从约0.01至约0.2mmol变化。

[0095] 在其他实施例中,在采用阴离子引发剂(例如,烷基锂化合物)的情况下,引发剂负载基于每100克单体计可从约0.05至约100mmol变化,在其他实施例中从约0.1至约50mmol变化,以及在其他实施例中从约0.2至约5mmol变化。

[0096] 在一个或多个实施例中,聚合可在包含大量溶剂的聚合体系中进行。在一个实施例中,可以使用溶液聚合体系,其中要聚合的单体和形成的聚合物二者均可溶于溶剂中。在另一个实施例中,可通过选择其中所形成的聚合物不溶的溶剂来采用沉淀聚合体系。在这两种情况下,可通常将除了在制备催化剂或引发剂时使用的溶剂的量以外的一定量的溶剂添加到聚合体系中。额外的溶剂可以与制备催化剂或引发剂中使用的溶剂相同或不同。示例性溶剂已如上所述。在一个或多个实施例中,聚合混合物的溶剂含量基于聚合混合物的总重量计可大于20重量%,在其他实施例中大于50重量%,以及在其他实施例中大于80重量%。

[0097] 在其他实施例中,采用的聚合体系可通常被认为是基本上不含溶剂或包含最小量溶剂的本体聚合体系。本领域技术人员将意识到本体聚合方法(即,单体作为溶剂的方法)的益处,因此聚合体系包含比不利地影响通过进行本体聚合寻求的益处的溶剂量少的溶剂。在一个或多个实施例中,聚合混合物的溶剂含量基于聚合混合物的总重量计可小于约20重量%,在其他实施例中小于约10重量%,以及在其他实施例中小于约5重量%。在另一个实施例中,除所采用原料的固有溶剂之外,聚合混合物不含溶剂。在另一个实施例中,聚合混合物基本上不含溶剂,这是指不存在对聚合方法具有明显影响的量的溶剂。基本上不含溶剂的聚合体系可称作基本上不包括溶剂。在特定实施例中,聚合混合物不含溶剂。

[0098] 聚合可以在本领域中已知的任何常规聚合容器中进行。在一个或多个实施例中,可在常规的搅拌槽反应器中进行溶液聚合。在其他实施例中,可在常规的搅拌槽反应器中进行本体聚合,尤其是如果单体转化率小于约60%时。在其他实施例中,尤其是在本体聚合

方法中的单体转化率高约60%的情况下,这通常导致高粘性胶浆,可在细长反应器中进行本体聚合,其中聚合作用下的粘性胶浆通过活塞或基本上通过活塞而被驱使移动。例如,其中通过自清洁单螺杆或双螺杆搅拌机使胶浆继续推进的挤出机适合用于该目的。可用的本体聚合方法的例子公开于美国专利No.7,351,776,该专利以引用方式并入本文。

[0099] 在一个或多个实施例中,可在单一容器(例如,常规搅拌槽反应器)中将用于聚合的全部成分进行组合,并且可在此容器中进行聚合方法的全部步骤。在其他实施例中,可将两种或更多种成分在一个容器中预先组合,然后转移至可进行单体(或至少其主要部分)聚合的另一容器。

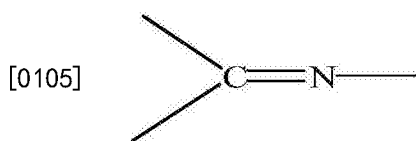
[0100] 聚合可以作为分批方法、连续方法或半连续方法进行。在半连续方法中,根据需要间歇地装入单体以代替已聚合的单体。在一个或多个实施例中,可控制进行聚合的条件从而将聚合混合物的温度维持在约-10℃至约200℃的范围内,在其他实施例中约0℃至约150℃的范围内,以及在其他实施例中约20℃至约100℃的范围内。在一个或多个实施例中,可通过以下方式除去聚合热:借助于热控制反应器夹套的外部冷却、借助使用连接至反应器的回流冷凝器的通过单体的蒸发或冷凝的内部冷却,或所述两种方法的组合。此外,可控制聚合条件从而在约0.1个大气压至约50个大气压,在其他实施例中在约0.5个大气压至约20个大气压,以及在其他实施例中在约1个大气压至约10个大气压的压力下进行聚合。在一个或多个实施例中,可进行聚合时的压力包括确保大多数单体为液相的压力。在这些或其他实施例中,可将聚合混合物维持在无氧条件下。

[0101] 在淬灭聚合混合物前,不管是否通过配位催化剂(例如,镧系元素基催化剂)或阴离子引发剂(例如,烷基锂引发剂)而催化或引发聚合,所得聚合物链的一些或全部可具有反应性链末端。因此,提及反应性聚合物是指具有由通过使用配位催化剂或阴离子引发剂合成聚合物衍生的反应性链末端的聚合物。如上所述,用配位催化剂(例如,镧系元素基催化剂)制备的反应性聚合物可称为类活性聚合物,而用阴离子引发剂(例如,烷基锂引发剂)制备的反应性聚合物可称为活性聚合物。在一个或多个实施例中,包括反应性聚合物的聚合混合物可称为活性聚合混合物。具有反应性末端的聚合物链的百分比取决于各种因素,例如催化剂或引发剂的类型、单体的类型、成分的纯度、聚合温度、单体转化率和许多其他因素。在一个或多个实施例中,至少约20%的聚合物链具有反应性末端,在其他实施例中,至少约50%的聚合物链具有反应性末端,以及在其他实施例中,至少约80%的聚合物链具有反应性末端。在任何情况下,反应性聚合物可与含有氰基基团的亚胺化合物反应形成本发明的官能化聚合物。

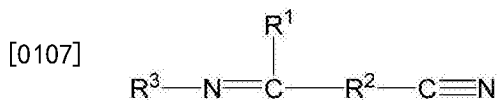
[0102] 在一个或多个实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物包括含有至少一个亚胺基团和至少一个氰基基团的那些化合物。在一个或多个实施例中,至少一个亚胺基团可经由键直接连接到至少一个氰基基团。在其他实施例中,至少一个亚胺基团可经由二价有机基团间接连接到至少一个氰基基团。

[0103] 还可称为腈基的氰基基团可由式-C≡N定义。

[0104] 在一个或多个实施例中,亚胺基团可由下式定义:

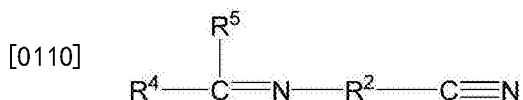


[0106] 在一个或多个实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物可由式I定义:



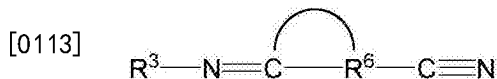
[0108] 其中 R^1 为氢原子或单价有机基团, R^2 为键或二价有机基团,并且 R^3 为单价有机基团,或其中 R^1 和 R^2 接合形成三价有机基团。在某些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 不含杂环基团。在某些实施例中, R^2 为亚苯基基团或取代的亚苯基基团并且 R^3 为苯基基团或取代的苯基基团。

[0109] 在一个或多个实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物可由式II定义:



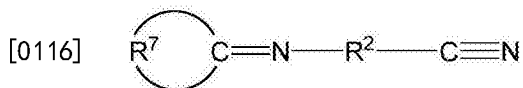
[0111] 其中 R^4 和 R^5 各自独立地为氢原子或单价有机基团,并且 R^2 为键或二价有机基团,或其中 R^4 和 R^5 接合形成二价有机基团。在某些实施例中, R^2 、 R^4 和 R^5 不含杂环基团。在某些实施例中, R^2 为亚苯基基团或取代的亚苯基基团并且 R^4 和/或 R^5 为苯基基团或取代的苯基基团。

[0112] 在一个或多个实施例中,其中式I的 R^1 和 R^2 接合形成三价有机基团,含有氰基基团的亚胺化合物可由式III定义:



[0114] 其中 R^3 为单价有机基团,并且 R^6 为三价有机基团。在某些实施例中, R^3 和 R^6 不含杂环基团。

[0115] 在一个或多个实施例中,其中式II的 R^4 和 R^5 接合形成二价有机基团,含有氰基基团的亚胺化合物可由式IV定义:



[0117] 其中 R^2 为键或二价有机基团,并且 R^7 为二价有机基团。在某些实施例中, R^7 不含杂原子并且 R^2 和 R^7 不含杂环基团。

[0118] 在一个或多个实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物的单价有机基团可为烃基基团,其包括但不限于烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基、烯丙基、芳烷基、烷芳基或炔基基团。烃基基团还包括取代的烃基基团,其是指其中一个或多个氢原子已被置换为诸如烃基基团的取代基的烃基基团。在一个或多个实施例中,这些基团可包含1个碳原子或形成该基团的适宜最小碳原子数至约20个碳原子。这些基团可含有或不含杂原子。合适的杂原子包括但不限于氮、硼、氧、硅、硫、锡和磷原子。在一个或多个实施例中,环烷基、环烯基和芳基基团为非杂环基团。在这些或其他实施例中,形成取代的烃基基团的取代基为非杂环基团。

[0119] 在一个或多个实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物的二价有机基团可包括亚烃基基团,例如但不限于亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚环烯基、亚炔基、亚环炔基或亚芳基基团。亚烃基基团包括取代的亚烃基基团,其是指其中一个或多个氢原子已被置换为诸如烃基基团的取代基的亚烃基基团。在一个或多个实施例中,这些基团可包含1个碳原子或形成该基团的适宜最小碳原子数至约20个碳原子。这些基团可含有或不含杂原子。合适的杂原子包括但不限于氮、硼、氧、硅、硫、锡和磷原子。在一个或多个实施例中,亚环烷基、亚环烯基和亚芳基基团为非杂环基团。在这些或其他实施例中,形成取代的亚烃基基团的取代基

为非杂环基团。

[0120] 在一个或多个实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物的单价和/或二价基团可含有一个或多个亚胺基团或氰基基团。例如,氰基基团可悬垂附接至式I的 R^1 、 R^2 或 R^3 。在这些实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物可含有两个或更多个氰基基团或亚胺基团。

[0121] 在一个或多个实施例中,在含有氰基基团的亚胺化合物由式I定义的情况下,含有氰基基团的亚胺化合物可称为N-(氰基次烃基)烃基胺(N-(cyanohydrocarbylidene) hydrocarbylamine)。在一个或多个实施例中,在式I的 R^2 为亚芳基基团并且 R^3 为芳基基团的情况下,N-(氰基次烃基)烃基胺可称为N-[α -(氰基芳基)次烃基]芳基胺。在一个或多个实施例中,在式I的 R^2 为亚烷基基团并且 R^3 为烷基基团的情况下,N-(氰基次烃基)烃基胺可称为N-(氰基次烷基)烷基胺。在一个或多个实施例中,在式I的 R^2 为亚芳基基团并且 R^3 为烷基基团的情况下,N-(氰基次烃基)烃基胺可称为N-[α -(氰基芳基)次烃基]烷基胺。在一个或多个实施例中,在式I的 R^2 为亚烷基基团并且 R^3 为芳基基团的情况下,N-(氰基次烃基)烃基胺可称为N-(氰基次烷基)芳基胺。

[0122] 在一个或多个实施例中,在含有氰基基团的亚胺化合物由式II定义的情况下,含有氰基基团的亚胺化合物可称为N-次烃基(氰基烃基)胺(N-hydrocarbylidene (cyanohydrocarbyl) amine)。在一个或多个实施例中,在式II的 R^2 为亚芳基基团并且 R^4 或 R^5 为芳基基团的情况下,N-次烃基(氰基烃基)胺可称为N-(α -芳基次烃基)(氰基芳基)胺。在一个或多个实施例中,在式II的 R^2 为亚烷基基团并且 R^4 和 R^5 各自独立地为氢原子或烷基基团的情况下,N-次烃基(氰基烃基)胺可称为N-次烷基(氰基烷基)胺。在一个或多个实施例中,在式II的 R^2 为亚烷基基团并且 R^4 或 R^5 为芳基基团的情况下,N-次烃基(氰基烃基)胺可称为N-(α -芳基次烃基)(氰基烷基)胺。在一个或多个实施例中,在式II的 R^2 为亚芳基基团并且 R^4 和 R^5 各自独立地为氢原子或烷基基团的情况下,N-次烃基(氰基烃基)胺可称为N-次烷基(氰基芳基)胺。

[0123] 在一个或多个实施例中,在含有氰基基团的亚胺化合物由式III定义的情况下,含有氰基基团的亚胺化合物可称为N-(氰基次环烃基)烃基胺(N-(cyanocyclohydrocarbylidene) hydrocarbylamine)。在一个或多个实施例中,在式III的 R^3 为烷基基团的情况下,N-(氰基次环烃基)烃基胺可被称为N-(氰基次环烃基)烷基胺。在一个或多个实施例中,在式III的 R^3 为芳基基团的情况下,N-(氰基次环烃基)烃基胺可被称为N-(氰基次环烃基)芳基胺。

[0124] 在一个或多个实施例中,在含有氰基基团的亚胺化合物由式IV定义的情况下,含有氰基基团的亚胺化合物可称为N-次环烃基(氰基烃基)胺(N-cyclohydrocarbylidene (cyanohydrocarbyl) amine)。在一个或多个实施例中,在式IV的 R^2 为亚烷基基团的情况下,N-次环烃基(氰基烃基)胺可被称为N-次环烃基(氰基烷基)胺。在一个或多个实施例中,在式IV的 R^2 为亚芳基基团的情况下,N-次环烃基(氰基烃基)胺可被称为N-次环烃基(氰基芳基)胺。

[0125] N-[α -(氰基芳基)次烃基]芳基胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体:N-(2-氰基次苄基)苯胺(N-(2-cyanobenzylidene) aniline)、N-(3-氰基次苄基)苯胺、N-(4-氰基次苄基)苯胺、N-(2-氰基次苄基)-2-甲基苯胺、N-(3-氰基次苄基)-2-甲基苯胺、N-(4-氰基次苄基)-2-甲基苯胺、N-(2-氰基次苄基)-3-甲基苯胺、N-(3-氰基次苄基)-

3-甲基苯胺、N-(4-氰基苄基)-3-甲基苯胺、N-(2-氰基苄基)-4-甲基苯胺、N-(3-氰基苄基)-4-甲基苯胺、N-(4-氰基苄基)-4-甲基苯胺、N-(2-氰基苄基)-正丁胺、N-(3-氰基苄基)-正丁胺和N-(4-氰基苄基)-正丁胺。

[0126] N-(氰基次烷基)烷基胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-(2-氰基次丁基)-正丁胺(N-(2-cyanobutylidene)-n-butylamine)、N-(3-氰基次丁基)-正丁胺、N-(4-氰基次丁基)-正丁胺、N-(2-氰基次丁基)-正戊胺、N-(3-氰基次丁基)-正戊胺、N-(4-氰基次丁基)-正戊胺、N-(2-氰基次丁基)-正己胺、N-(3-氰基次丁基)-正己胺、N-(4-氰基次丁基)-正己胺、N-(2-氰基次丁基)环己胺、N-(3-氰基次丁基)环己胺和N-(4-氰基次丁基)环己胺。

[0127] N-[α -(氰基芳基)次烷基]烷基胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-(2-氰基苄基)-正丁胺(N-(2-cyanobenzylidene)-n-butylamine)、N-(3-氰基苄基)-正丁胺、N-(4-氰基苄基)-正丁胺、N-(2-氰基苄基)-正戊胺、N-(3-氰基苄基)-正戊胺、N-(4-氰基苄基)-正戊胺、N-(2-氰基苄基)-正己胺、N-(3-氰基苄基)-正己胺、N-(4-氰基苄基)-正己胺、N-(2-氰基苄基)环己胺、N-(3-氰基苄基)环己胺和N-(4-氰基苄基)环己胺。

[0128] N-(氰基次烷基)芳基胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-(2-氰基次丁基)苯胺(N-(2-cyanobutylidene)aniline)、N-(3-氰基次丁基)苯胺、N-(4-氰基次丁基)苯胺、N-(2-氰基次丁基)-2-甲基苯胺、N-(3-氰基次丁基)-2-甲基苯胺、N-(4-氰基次丁基)-2-甲基苯胺、N-(2-氰基次丁基)-3-甲基苯胺、N-(3-氰基次丁基)-3-甲基苯胺、N-(4-氰基次丁基)-3-甲基苯胺、N-(2-氰基次丁基)-4-甲基苯胺、N-(3-氰基次丁基)-4-甲基苯胺和N-(4-氰基次丁基)-4-甲基苯胺。

[0129] N-(α -芳基次烷基)(氰基芳基)胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-苄基-2-氰基苯胺(N-benzylidene-2-cyanoaniline)、N-苄基-3-氰基苯胺、N-苄基-4-氰基苯胺、N-(2-甲基苄基)-2-氰基苯胺、N-(2-甲基苄基)-3-氰基苯胺、N-(2-甲基苄基)-4-氰基苯胺、N-(3-甲基苄基)-2-氰基苯胺、N-(3-甲基苄基)-3-氰基苯胺、N-(3-甲基苄基)-4-氰基苯胺、N-(4-甲基苄基)-2-氰基苯胺、N-(4-甲基苄基)-3-氰基苯胺和N-(4-甲基苄基)-4-氰基苯胺。

[0130] N-次烷基(氰基烷基)胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-次甲基(2-氰基乙基)胺(N-methylidene(2-cyanoethyl)amine)、N-次甲基(2-氰基丙基)胺、N-次甲基(3-氰基丙基)胺、N-次甲基(2-氰基戊基)胺、N-次甲基(3-氰基戊基)胺、N-次甲基(4-氰基戊基)胺、N-次甲基(5-氰基戊基)胺、N-次甲基(4-氰基环己基)胺、N-次乙基(2-氰基乙基)胺、N-次乙基(2-氰基丙基)胺、N-次乙基(3-氰基丙基)胺、N-次乙基(2-氰基戊基)胺、N-次乙基(3-氰基戊基)胺、N-次乙基(4-氰基戊基)胺、N-次乙基(5-氰基戊基)胺、N-次乙基(4-氰基环己基)胺、N-次丙基(2-氰基乙基)胺、N-次丙基(2-氰基丙基)胺、N-次丙基(3-氰基丙基)胺、N-次丙基(2-氰基戊基)胺、N-次丙基(3-氰基戊基)胺、N-次丙基(4-氰基戊基)胺、N-次丙基(5-氰基戊基)胺和N-次丙基(4-氰基环己基)胺。

[0131] N-(α -芳基次烷基)(氰基烷基)胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-苄基(2-氰基乙基)胺(N-benzylidene(2-cyanoethyl)amine)、N-苄基(2-氰基丙基)胺、N-苄基(3-氰基丙基)胺、N-苄基(2-氰基戊基)胺、N-苄基(3-氰基戊基)

胺、N-次苄基(4-氰基戊基)胺、N-次苄基(5-氰基戊基)胺、N-次苄基(4-氰基环己基)胺、N-(2-甲基次苄基)(2-氰基乙基)胺、N-(2-甲基次苄基)(2-氰基丙基)胺、N-(2-甲基次苄基)(3-氰基丙基)胺、N-(2-甲基次苄基)(2-氰基戊基)胺、N-(2-甲基次苄基)(3-氰基戊基)胺、N-(2-甲基次苄基)(4-氰基戊基)胺、N-(2-甲基次苄基)(5-氰基戊基)胺、N-(2-甲基次苄基)(4-氰基环己基)胺、N-(3-甲基次苄基)(2-氰基乙基)胺、N-(3-甲基次苄基)(2-氰基丙基)胺、N-(3-甲基次苄基)(3-氰基丙基)胺、N-(3-甲基次苄基)(2-氰基戊基)胺、N-(3-甲基次苄基)(3-氰基戊基)胺、N-(3-甲基次苄基)(4-氰基戊基)胺、N-(3-甲基次苄基)(5-氰基戊基)胺、N-(3-甲基次苄基)(4-氰基环己基)胺、N-(4-甲基次苄基)(2-氰基乙基)胺、N-(4-甲基次苄基)(2-氰基丙基)胺、N-(4-甲基次苄基)(3-氰基丙基)胺、N-(4-甲基次苄基)(2-氰基戊基)胺、N-(4-甲基次苄基)(3-氰基戊基)胺、N-(4-甲基次苄基)(4-氰基戊基)胺、N-(4-甲基次苄基)(5-氰基戊基)胺和N-(4-甲基次苄基)(4-氰基环己基)胺。

[0132] N-次烷基(氰基芳基)胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-次甲基-2-氰基苯胺(N-methylidene-2-cyanoaniline)、N-次甲基-3-氰基苯胺、N-次甲基-4-氰基苯胺、N-次乙基-2-氰基苯胺、N-次乙基-3-氰基苯胺、N-次乙基-4-氰基苯胺、N-次丙基-2-氰基苯胺、N-次丙基-3-氰基苯胺和N-次丙基-4-氰基苯胺。

[0133] N-(氰基次环烷基)烷基胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-(2-氰基次环己基)甲胺(N-(2-cyanocyclohexylidene)methylamine)、N-(3-氰基次环己基)甲胺、N-(4-氰基次环己基)甲胺、N-(2-氰基次环戊基)甲胺、N-(3-氰基次环戊基)甲胺、N-(2-氰基次环己基)-正丁胺、N-(3-氰基次环己基)-正丁胺、N-(4-氰基次环己基)-正丁胺、N-(2-氰基次环戊基)-正丁胺、N-(3-氰基次环戊基)-正丁胺、N-(2-氰基次环己基)-正戊胺、N-(3-氰基次环己基)-正戊胺、N-(4-氰基次环己基)-正戊胺、N-(2-氰基次环戊基)-正戊胺、N-(3-氰基次环戊基)-正戊胺、N-(2-氰基次环己基)-正己胺、N-(3-氰基次环己基)-正己胺、N-(4-氰基次环己基)-正己胺、N-(2-氰基次环戊基)-正己胺、N-(3-氰基次环戊基)-正己胺、N-(2-氰基次环己基)环己胺、N-(3-氰基次环己基)环己胺、N-(4-氰基次环己基)环己胺、N-(2-氰基次环戊基)环己胺和N-(3-氰基次环戊基)环己胺。

[0134] N-(氰基次环烷基)芳基胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-(2-氰基次环己基)苯胺(N-(2-cyanocyclohexylidene)aniline)、N-(3-氰基次环己基)苯胺、N-(4-氰基次环己基)苯胺、N-(2-氰基次环戊基)苯胺、N-(3-氰基次环戊基)苯胺、N-(2-氰基次环己基)-2-甲基苯胺、N-(3-氰基次环己基)-2-甲基苯胺、N-(4-氰基次环己基)-2-甲基苯胺、N-(2-氰基次环戊基)-2-甲基苯胺、N-(3-氰基次环戊基)-2-甲基苯胺、N-(2-氰基次环己基)-3-甲基苯胺、N-(3-氰基次环己基)-3-甲基苯胺、N-(4-氰基次环己基)-3-甲基苯胺、N-(2-氰基次环戊基)-3-甲基苯胺、N-(3-氰基次环戊基)-3-甲基苯胺、N-(2-氰基次环己基)-4-甲基苯胺、N-(3-氰基次环己基)-4-甲基苯胺、N-(4-氰基次环己基)-4-甲基苯胺、N-(2-氰基次环戊基)-4-甲基苯胺、N-(3-氰基次环戊基)-4-甲基苯胺、N-(2-氰基次环己基)苄胺、N-(3-氰基次环己基)苄胺、N-(4-氰基次环己基)苄胺、N-(2-氰基次环戊基)苄胺和N-(3-氰基次环戊基)苄胺。

[0135] N-次环烷基(氰基烷基)胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-次环己基(氰基甲基)胺(N-cyclohexylidene(cyanomethyl)amine)、N-次环己基(2-氰基乙基)胺、N-次环己基(2-氰基丙基)胺、N-次环己基(3-氰基丙基)胺、N-次环己基(2-氰基戊

基)胺、N-次环己基(3-氰基戊基)胺、N-次环己基(4-氰基戊基)胺、N-次环己基(5-氰基戊基)胺、N-次环己基(4-氰基环己基)胺、N-次环戊基(氰基甲基)胺、N-次环戊基(2-氰基乙基)胺、N-次环戊基(2-氰基丙基)胺、N-次环戊基(3-氰基丙基)胺、N-次环戊基(2-氰基戊基)胺、N-次环戊基(3-氰基戊基)胺、N-次环戊基(4-氰基戊基)胺、N-次环戊基(5-氰基戊基)胺和N-次环戊基(4-氰基环己基)胺。

[0136] N-次环烷基(氰基芳基)胺的代表性例子包括以下各化合物的顺式和反式异构体：N-次环己基-2-氰基苯胺(N-cyclohexylidene-2-cyanoaniline)、N-次环己基-3-氰基苯胺、N-次环己基-4-氰基苯胺、N-次环戊基-2-氰基苯胺、N-次环戊基-3-氰基苯胺和N-次环戊基-4-氰基苯胺。

[0137] 可添加至聚合混合物以产生本发明官能化聚合物的含有氰基基团的亚胺化合物的量可取决于各种因素,包括用于合成反应性聚合物的催化剂或引发剂的类型和量以及期望的官能化程度。在一个或多个实施例中,在通过采用镧系元素基催化剂制备反应性聚合物的情况下,可参照含镧系元素化合物的镧系金属来描述采用的含有氰基基团的亚胺化合物的量。例如,含有氰基基团的亚胺化合物与镧系金属的摩尔比可为约1:1至约200:1,在其他实施例中约5:1至约150:1,以及在其他实施例中约10:1至约100:1。

[0138] 在其他实施例中,例如在通过使用阴离子引发剂制备反应性聚合物的情况下,可参照与引发剂相关的金属阳离子的量来描述采用的含有氰基基团的亚胺化合物的量。例如,在采用有机锂引发剂的情况下,含有氰基基团的亚胺化合物与锂阳离子的摩尔比可为约0.3:1至约2:1,在其他实施例中约0.6:1至约1.5:1,以及在其他实施例中约0.8:1至约1.2:1。

[0139] 在一个或多个实施例中,除了含有氰基基团的亚胺化合物之外,还可将共官能化剂添加至聚合混合物以产生具有定制特性的官能化聚合物。也可使用两种或更多种共官能化剂的混合物。在引入含有氰基基团的亚胺化合物之前、同时或之后,可将共官能化剂添加至聚合混合物。在一个或多个实施例中,在引入含有氰基基团的亚胺化合物后的至少5分钟、在其他实施例中至少10分钟以及在其他实施例中至少30分钟,将共官能化剂添加至聚合混合物。

[0140] 在一个或多个实施例中,共官能化剂包括可与通过本发明制备的反应性聚合物反应的化合物或试剂,从而提供具有不同于未与共官能化剂反应的增长链的官能团的聚合物。官能团可以与其他聚合物链(增长的和/或非增长的)或其他组分如可与聚合物组合的补强填料(例如,炭黑)反应或相互作用。在一个或多个实施例中,经由加成或取代反应进行共官能化剂与反应性聚合物之间的反应。

[0141] 可用的共官能化剂可包括仅提供在聚合物链末端的官能团而不将两条或更多条聚合物链接合在一起的化合物,以及可经由官能键将两条或更多条聚合物链偶联或接合在一起从而形成单一大分子的化合物。后一类型共官能化剂也可称为偶联剂。

[0142] 在一个或多个实施例中,共官能化剂包括将杂原子添加至或赋予聚合物链的化合物。在特定实施例中,共官能化剂包括将官能团赋予聚合物链从而形成官能化聚合物的那些化合物,与由非官能化聚合物制备的类似的填充了炭黑的硫化胶相比,所述官能化聚合物降低了由官能化聚合物制备的填充了炭黑的硫化胶的50°C滞后损失。在一个或多个实施例中,该滞后损失的降低为至少5%,在其他实施例中至少10%,以及在其他实施例中至少

15%。

[0143] 在一个或多个实施例中,合适的共官能化剂包括含有可与根据本发明制备的反应性聚合物反应的基团的那些化合物。示例性共官能化剂包括酮、醌、醛、酰胺、酯、异氰酸酯、异硫氰酸酯、环氧化物、亚胺、氨基酮、氨基硫酮和酸酐。这些化合物的例子公开于美国专利 No.4,906,706、No.4,990,573、No.5,064,910、No.5,567,784、No.5,844,050、No.6838,526、No.6977,281和No.6,992,147;美国专利公布No.2006/0004131A1、No.2006/0025539A1、No.2006/0030677A1和No.2004/0147694A1;日本专利申请No.05-051406A、No.05-059103A、No.10-306113A和No.11-035633A;这些专利以引用方式并入本文。共官能化剂的其他例子包括美国专利No.7,879,952中描述的吡嗪化合物、美国专利No.7,671,138中公开的氢化苯酰胺化合物、美国专利No.7,732,534中公开的确基化合物和美国专利No.8,088,868中公开的受保护的脞化合物,这些专利全部以引用方式并入本文。

[0144] 在特定实施例中,采用的共官能化剂可为金属卤化物、准金属卤化物、烷氧基硅烷、金属羧酸盐、烃基金属羧酸盐、烃基金属酯-羧酸盐和金属醇盐。

[0145] 示例性金属卤化物化合物包括四氯化锡、四溴化锡、四碘化锡、正丁基三氯化锡、苯基三氯化锡、二正丁基二氯化锡、二苯基二氯化锡、三正丁基氯化锡、三苯基氯化锡、四氯化锆、四溴化锆、四碘化锆、正丁基三氯化锆、二正丁基二氯化锆和三正丁基氯化锆。

[0146] 示例性准金属卤化物化合物包括四氯化硅、四溴化硅、四碘化硅、甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、三氯化硼、三溴化硼、三碘化硼、三氯化磷、三溴化磷和三碘化磷。

[0147] 在一个或多个实施例中,烷氧基硅烷可包括选自环氧基团和异氰酸根基团的至少一种基团。

[0148] 包括环氧基团的示例性烷氧基硅烷化合物包括(3-缩水甘油基氧基丙基)三甲氧基硅烷、(3-缩水甘油基氧基丙基)三乙氧基硅烷、(3-缩水甘油基氧基丙基)三苯氧基硅烷、(3-缩水甘油基氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、(3-缩水甘油基氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷、(3-缩水甘油基氧基丙基)甲基二苯氧基硅烷、[2-(3,4-环氧环己基)乙基]三甲氧基硅烷和[2-(3,4-环氧环己基)乙基]三乙氧基硅烷。

[0149] 包括异氰酸根基团的示例性烷氧基硅烷化合物包括(3-异氰酸根合丙基)三甲氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)三乙氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)三苯氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)甲基二甲氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)甲基二乙氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)甲基二苯氧基硅烷和(异氰酸根合甲基)甲基二甲氧基硅烷。

[0150] 示例性金属羧酸盐化合物包括四乙酸锡、双(2-乙基己酸)锡和双(新癸酸)锡。

[0151] 示例性烃基金属羧酸盐化合物包括2-乙基己酸三苯基锡、2-乙基己酸三正丁基锡、新癸酸三正丁基锡、2-乙基己酸三异丁基锡、双(2-乙基己酸)二苯基锡、双(2-乙基己酸)二正丁基锡、双(新癸酸)二正丁基锡、三(2-乙基己酸)苯基锡和三(2-乙基己酸)正丁基锡。

[0152] 示例性烃基金属酯-羧酸盐化合物包括双(正辛基马来酸)二正丁基锡、双(正辛基马来酸)二正辛基锡、双(正辛基马来酸)二苯基锡、双(2-乙基己基马来酸)二正丁基锡、双(2-乙基己基马来酸)二正辛基锡和双(2-乙基己基马来酸)二苯基锡。

[0153] 示例性金属醇盐化合物包括二甲氧基锡、二乙氧基锡、四乙氧基锡、四正丙氧基

锡、四异丙氧基锡、四正丁氧基锡、四异丁氧基锡、四叔丁氧基锡和四苯氧基锡。

[0154] 可添加到聚合混合物中的共官能化剂的量可取决于各种因素,包括用来合成反应性聚合物的催化剂或引发剂的类型和量以及期望的官能化程度。在一个或多个实施例中,在通过采用镧系元素基催化剂制备反应性聚合物的情况下,可参照含镧系元素化合物的镧系金属来描述采用的共官能化剂的量。例如,共官能化剂与镧系金属的摩尔比可为约1:1至约200:1,在其他实施例中为约5:1至约150:1,以及在其他实施例中为约10:1至约100:1。

[0155] 在其他实施例中,例如在通过使用阴离子引发剂制备反应性聚合物的情况下,可参照与引发剂相关的金属阳离子的量来描述采用的共官能化剂的量。例如,在采用有机锂引发剂的情况下,共官能化剂与锂阳离子的摩尔比可为约0.3:1至约2:1,在其他实施例中为约0.6:1至约1.5:1,以及在其他实施例中为约0.8:1至约1.2:1。

[0156] 也可参照含有氰基基团的亚胺化合物来描述采用的共官能化剂的量。在一个或多个实施例中,共官能化剂与含有氰基基团的亚胺化合物的摩尔比可为约0.05:1至约1:1,在其他实施例中为约0.1:1至约0.8:1,以及在其他实施例中为约0.2:1至约0.6:1。

[0157] 在一个或多个实施例中,可将含有氰基基团的亚胺化合物(和任选的共官能化剂)在已进行聚合的位置(例如,在容器内)引入至聚合混合物。在其他实施例中,可将含有氰基基团的亚胺化合物在与发生聚合不同的位置引入至聚合混合物。例如,可将含有氰基基团的亚胺化合物在包括下游反应器或槽、串联反应器或混合机、挤出机或脱挥发器的下游容器中引入至聚合混合物。

[0158] 在一个或多个实施例中,在实现期望的单体转化率之后但在通过淬灭剂将聚合混合物淬灭之前,可使含有氰基基团的亚胺化合物(和任选的共官能化剂)与反应性聚合物反应。在一个或多个实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物与反应性聚合物之间的反应可发生在达到峰聚合温度后的30分钟内、在其他实施例中在5分钟内,以及在其他实施例中在1分钟内。在一个或多个实施例中,一旦达到峰聚合温度,则可发生含有氰基基团的亚胺化合物与反应性聚合物之间的反应。在其他实施例中,在储存反应性聚合物后,可发生含有氰基基团的亚胺化合物与反应性聚合物之间的反应。在一个或多个实施例中,可在惰性气氛下在室温或室温以下进行反应性聚合物的储存。在一个或多个实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物与反应性聚合物之间的反应可发生在约10℃至约150℃的温度下,以及在其他实施例中约20℃至约100℃的温度下。完成含有氰基基团的亚胺化合物与反应性聚合物之间的反应所需的时间取决于各种因素,例如用于制备反应性聚合物的催化剂或引发剂的类型和量、含有氰基基团的亚胺化合物的类型和量以及进行官能化反应时的温度。在一个或多个实施例中,含有氰基基团的亚胺化合物与反应性聚合物之间的反应可进行约10至60分钟。

[0159] 在一个或多个实施例中,在反应性聚合物与含有氰基基团的亚胺化合物(和任选的共官能化剂)之间的反应实现或完成后,可将淬灭剂添加至聚合混合物以将反应性聚合物和含有氰基基团的亚胺化合物之间的反应产物质子化,使任何残留反应性聚合物链失活,和/或使催化剂或催化剂组分失活。淬灭剂可以包括质子化合物,其包括但不限于醇、羧酸、无机酸、水或其混合物。可与加入淬灭剂一起、之前或之后加入抗氧化剂如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。所采用的抗氧化剂的量可以在聚合物产物的0.2重量%至1重量%的范围内。另外,可通过向聚合物中加入油来对聚合物产物充油,聚合物可以为聚合物胶浆或溶解

或悬浮于单体中的聚合物的形式。本发明的实践中不限制可添加的油的量,并且因此可以加入常规量(例如,5-50phr)。可采用的有用的油或增量剂包括但不限于芳族油、石蜡油、环烷油、除了蓖麻油以外的植物油和包括MES、TDAE和SRAE以及重环烷油的低PCA油。

[0160] 一旦聚合混合物已经淬灭,就可以回收聚合混合物的各种成分。在一个或多个实施例中,未反应的单体可以从聚合混合物中回收。例如,单体可以通过使用本领域中已知的技术从聚合混合物中蒸馏出。在一个或多个实施例中,可以采用脱挥发器来从聚合混合物中除去单体。一旦单体已经从聚合混合物中除去,该单体可以进行纯化、储存和/或循环回聚合过程。

[0161] 聚合物产物可以通过使用本领域中已知的技术从聚合混合物中回收。在一个或多个实施例中,可以使用脱溶剂化和干燥技术。例如,聚合物可通过使聚合混合物通过加热的螺杆设备如脱溶剂挤出机而回收,其中挥发性物质通过在适当的温度(例如,约100°C至约170°C)和大气压或次大气压下的蒸发来除去。此处理用来除去未反应的单体以及任何低沸点溶剂。或者,聚合物还可以通过使聚合混合物接受蒸汽脱溶剂,随后在热空气隧道中干燥所得聚合物碎屑而回收。聚合物也可通过直接在转鼓干燥器上干燥聚合混合物而回收。

[0162] 据信,反应性聚合物和含有氰基基团的亚胺化合物(和任选的共官能化剂)反应以生成新的官能化聚合物,其中含有氰基基团的亚胺化合物的残基被赋予聚合物链的末端。据信,聚合物链的反应性末端与含有氰基基团的亚胺化合物反应。虽然如此,制备的官能化聚合物的精确化学结构不能以任何大的确定度知晓,特别是当该结构涉及通过含有氰基基团的亚胺化合物和任选的共官能化剂赋予聚合物链端的残基时。实际上,据推测官能化聚合物的结构可依赖于多种因素,例如用于制备反应性聚合物的条件(例如,引发剂的类型和量)和用于含有氰基基团的亚胺化合物(和任选的共官能化剂)与反应性聚合物反应的条件(例如,含有氰基基团的亚胺化合物和共官能化剂的类型和量)。从反应性聚合物和含有氰基基团的亚胺化合物之间的反应得到的官能化聚合物可被质子化或被进一步改性。

[0163] 在一个或多个实施例中,根据本发明制备的官能化聚合物可包含不饱和基团。在这些或其他实施例中,官能化聚合物是可硫化的。在一个或多个实施例中,官能化聚合物的玻璃化转变温度(T_g)可小于0°C,在另一些实施例中小于-20°C,以及在其他实施例中小于-30°C。在一个实施例中,这些聚合物可表现出单一的玻璃化转变温度。在特定实施例中,聚合物可为氢化的或部分氢化的。

[0164] 在一个或多个实施例中,本发明的官能化聚合物可为顺式-1,4-键的含量大于60%,在其他实施例中大于约75%,在其他实施例中大于约90%以及在其他实施例中大于约95%的顺式-1,4-聚二烯,其中百分比基于采用顺式-1,4键的二烯链节单元的数目相对于二烯链节单元的总数。此外,这些聚合物的1,2-键含量可小于约7%,在其他实施例中小于5%,在其他实施例中小于2%以及在其他实施例中小于1%,其中百分比基于采用顺式-1,2键的二烯链节单元的数目相对于二烯链节单元的总数。二烯链节单元的剩余部分可以采用反式-1,4-键。顺式-1,4-、1,2-和反式-1,4-键含量可以通过红外光谱测定。这些聚合物的数均分子量(M_n)可为约1,000至约1,000,000,在其他实施例中为约5,000至约200,000,在其他实施例中为约25,000至约150,000以及在其他实施例中为约50,000至约120,000,如通过使用以聚苯乙烯标准物校准的凝胶渗透色谱法(GPC)和所讨论的聚合物的马克-豪温克常数(Mark-Houwink constant)所测定。这些聚合物的分子量分布或多分散性

(M_w/M_n) 可为约1.5至约5.0,以及在其他实施例中为约2.0至约4.0。

[0165] 在一个或多个实施例中,本发明的官能化聚合物可为具有中或低顺式1,4-键含量的聚二烯。可通过阴离子聚合技术制备的这些聚合物的顺式1,4-键含量可为约10%至60%,在其他实施例中为约15%至55%,以及在其他实施例中为约20%至约50%。这些聚二烯的1,2-键含量也可为约10%至约90%,在其他实施例中为约10%至约60%,在其他实施例中为约15%至约50%以及在其他实施例中为约20%至约45%。在特定实施例中,在通过采用官能阴离子引发剂制备聚二烯的情况下,聚合链的前端包括作为官能引发剂的残基的官能团。

[0166] 在特定实施例中,本发明的官能化聚合物是1,3-丁二烯、苯乙烯和任选的异戊二烯的共聚物。这些可以包括无规共聚物和嵌段共聚物。

[0167] 有利的是,本发明的官能化聚合物可以提供展示出降低的滞后的橡胶组合物。官能化聚合物特别可用于制备可用于制造轮胎部件的橡胶组合物。橡胶配混技术和其中所用的添加剂通常公开于The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2nd Ed. 1973) 《橡胶技术》(1973年第2版)中的《橡胶配混和硫化》中。

[0168] 可通过单独使用或与其他弹性体(即,可被硫化以形成具有橡胶状或弹性体性质的组合物的聚合物)一起使用官能化聚合物来制备橡胶组合物。可以使用的其他弹性体包括天然和合成橡胶。合成橡胶通常源于共轭二烯单体的聚合、共轭二烯单体与其他单体如乙烯基取代的芳族单体的共聚,或乙烯与一种或多种 α -烯烃以及任选的一种或多种二烯单体的共聚。

[0169] 示例性弹性体包括天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯-共-异戊二烯、氯丁橡胶、聚(乙烯-共-丙烯)、聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚(苯乙烯-共-异戊二烯)、聚(苯乙烯-共-异戊二烯-共-丁二烯)、聚(异戊二烯-共-丁二烯)、聚(乙烯-共-丙烯-共-二烯)、聚硫橡胶、丙烯酸系橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、表氯醇橡胶和其混合物。这些弹性体可具有大量包括直链、支链和星形结构的大分子结构。

[0170] 橡胶组合物可以包含填料,例如无机和有机填料。有机填料的例子包括炭黑和淀粉。无机填料的例子包括二氧化硅、氢氧化铝、氢氧化镁、云母、滑石(水合硅酸镁)和粘土(水合硅酸铝)。炭黑和二氧化硅是在制造轮胎中使用的最普通填料。在某些实施例中,可有利地使用不同填料的混合物。

[0171] 在一个或多个实施例中,炭黑包括炉法炭黑、槽法炭黑和灯黑。炭黑的更具体例子包括超耐磨炉法炭黑、中等超耐磨炉法炭黑、高耐磨炉法炭黑、快挤出炉法炭黑、精细炉法炭黑、半补强炉法炭黑、可混槽法炭黑、难混槽法炭黑、导电槽法炭黑和乙炔黑。

[0172] 在特定实施例中,炭黑可具有的表面积(EMSA)为至少 $20\text{m}^2/\text{g}$,以及在其他实施例中至少 $35\text{m}^2/\text{g}$;表面积值可通过ASTM D-1765使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)技术来测定。炭黑可呈粒状形式或非粒状絮状形式。炭黑的优选形式可以取决于用于混合橡胶化合物的混合设备的类型。

[0173] 在橡胶组合物中炭黑的用量可多达约50重量份/100重量份橡胶(phr),其中典型的量为约5至约40phr。

[0174] 可以使用的一些市售二氧化硅包括Hi-SilTM215、Hi-SilTM233和Hi-SilTM190(美国宾夕法尼亚州匹兹堡的PPG产业公司(PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pa.))。市售二氧

化硅的其他供应商包括格雷-戴维逊公司(马里兰州巴尔的摩)(Grace Davison (Baltimore, Md.))、德固赛公司(新泽西州帕西波尼)(Degussa Corp. (Parsippany, N. J.))、罗地亚二氧化硅系统公司(新泽西州克兰伯里)(Rhodia Silica Systems (Cranbury, N. J.))以及J.M胡贝尔公司(新泽西州爱迪生)(J.M.Huber Corp. (Edison, N. J.))。

[0175] 在一个或多个实施例中,二氧化硅的特征可在于它们的表面积,所述表面积提供它们补强特性的量度。Brunauer、Emmet和Teller (“BET”)方法(描述在J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 et seq. (《美国化学会志》第60卷,第309页起))是用于测定表面积的公认方法。二氧化硅的BET表面积通常小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。表面积的有效范围包括约32至约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、约100至约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 和约150至约 $220\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0176] 二氧化硅的pH通常为约5至约7或稍高于7,或在其他实施例中约5.5至约6.8。

[0177] 在一个或多个实施例中,在二氧化硅用作填料(单独或与其他填料组合)的情况下,偶联剂和/或遮蔽剂可在混合期间添加至橡胶组合物中,以便增强二氧化硅与弹性体的相互作用。可用的偶联剂和遮蔽剂公开于美国专利No. 3,842,111、No. 3,873,489、No. 3,978,103、No. 3,997,581、No. 4,002,594、No. 5,580,919、No. 5,583,245、No. 5,663,396、No. 5,674,932、No. 5,684,171、No. 5,684,172、5,696,197、No. 6,608,145、No. 6,667,362、No. 6,579,949、No. 6,590,017、No. 6,525,118、No. 6,342,552和No. 6,683,135中,这些专利以引用方式并入本文。

[0178] 橡胶组合物中二氧化硅的用量可为约1至约100phr,或在其他实施例中约5至约80phr。可用的上限范围受二氧化硅所赋予的高粘度限制。当与炭黑一起使用二氧化硅时,二氧化硅的量可减至低到约1phr;随着二氧化硅的量减小,可采用较少量的偶联剂和遮蔽剂。一般来讲,基于所用二氧化硅的重量计,偶联剂和遮蔽剂的量在约4%至约20%的范围内。

[0179] 可以采用许多种橡胶固化剂(也称为硫化剂),包括硫或过氧化物基固化体系。固化剂描述于:Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 20, pgs. 365-468, (3rd Ed. 1982) (Kirk-Othmer, 《化学技术百科全书》,第20卷第365-468页,(第3版,1982年)),特别是Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, pgs. 390-402 (《硫化剂和辅助材料》,第390-402页),和A. Y. Coran, Vulcanization, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (2nd Ed. 1989) (A. Y. Coran, 硫化,《聚合物科学和工程的百科全书》,第2版,1989年),这些文献以引用的方式并入本文中。硫化剂可以单独使用或组合使用。

[0180] 通常用于橡胶配混的其他成分也可以加入到橡胶组合物中。这些包括促进剂、促进剂活化剂、油、增塑剂、蜡、焦烧抑制剂、加工助剂、氧化锌、增粘树脂、补强树脂、脂肪酸(如硬脂酸)、塑解剂和抗降解剂(如抗氧化剂和抗臭氧剂)。在特定实施例中,所采用的油包括如上所述常规用作增量油的那些。

[0181] 橡胶组合物中的所有成分可以用标准混合设备如班伯里(Banbury)或布拉本德(Brabender)混合机、挤出机、捏合机和双辊磨机进行混合。在一个或多个实施例中,将这些成分在两个或多个阶段中混合。在第一阶段(常称为母料混合阶段)中,制备所谓的母料,该母料通常包含橡胶组分和填料。为防止过早硫化(也称焦烧),母料可排除硫化剂。母料可在

约25℃至约125℃的起始温度下混合,其中排料温度为约135℃至约180℃。一旦制得母料,就可在最终混合阶段向母料中引入和混合硫化剂,所述最终混合阶段通常在较低的温度下进行以减少过早硫化的可能性。任选地,可在母料混合阶段和最终混合阶段之间采用附加混合阶段,有时称为再炼(remill)。在橡胶组合物包括二氧化硅作为填料的情况下,通常采用一个或多个再炼阶段。可以在这些再炼过程中加入各种成分,包括本发明的官能化聚合物。

[0182] 特别适用于二氧化硅填充轮胎配方的混合工序和条件描述于美国专利No.5,227,425、No.5,719,207和No.5,717,022,以及欧洲专利No.890,606,这些专利均以引用方式并入本文。在一个实施例中,通过在基本上不存在偶联剂和遮蔽剂的情况下并入本发明的官能化聚合物和二氧化硅来制备初始母料。

[0183] 从本发明的官能化聚合物制备的橡胶组合物特别可用于形成轮胎部件,例如胎面、亚胎面、侧壁、胎体表层、胎边芯等。优选地,本发明的官能聚合物被用在胎面和侧壁配方中。在一个或多个实施例中,这些胎面或侧壁配方可包含基于配方内橡胶的总重量计约10重量%至约100重量%、在其他实施例中约35重量%至约90重量%以及在其他实施例中约50重量%至约80重量%的官能化聚合物。

[0184] 在所述橡胶组合物用于轮胎制造中时,可根据普通的轮胎制造技术将这些组合物加工成轮胎部件,所述技术包括标准橡胶成型、模制和固化技术。通常,通过在模具中加热可硫化组合物来进行硫化;例如,可将其加热到约140℃至约180℃。固化或交联的橡胶组合物可被称为硫化胶,其通常包含热固性的三维聚合物网络。其他成分(诸如填料和加工助剂)可以均匀地分散在整个交联网络中。充气轮胎可以如美国专利号5,866,171、5,876,527、5,931,211和5,971,046中所讨论来制备,其以引用的方式并入本文中。

[0185] 为了展示本发明的实践,已制备和试验以下实例。然而,所述实例不应被视为限制本发明的范围。权利要求书将用于限定本发明。

[0186] 实例

[0187] 实例1

[0188] 未改性顺式-1,4-聚丁二烯的合成

[0189] 向装配有涡轮式搅拌器叶片的2加仑氮气吹扫的反应器中加入1594g己烷和2873g 22.0重量%1,3-丁二烯的己烷溶液。预先形成的催化剂是通过混合7.35ml 4.32M甲基铝氧烷的甲苯溶液、1.56g 22.0重量%1,3-丁二烯的己烷溶液、0.59ml 0.537M叔碳酸铈的环己烷溶液、6.67ml 1.0M氢化二异丁基铝的己烷溶液和1.27ml 1.0M氯化二乙基铝的己烷溶液制备的。将催化剂老化15分钟并装入反应器。然后将反应器夹套温度设定至65℃。加入催化剂约60分钟后,将聚合混合物冷却至室温,并用30ml 12重量%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇溶液淬灭。将所得聚合物胶浆以12升含有5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇凝结,然后转鼓式干燥。通过使用Alpha Technologies门尼粘度计,以大转子、1分钟预热时间和4分钟运行时间,在100℃下测得所得聚合物的门尼粘度(ML₁₊₄)为25.1。如通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,聚合物具有107,900的数均分子量(M_n)、215,600的重均分子量(M_w)和2.00的分子量分布(M_w/M_n)。对聚合物的红外光谱学分析表明顺式-1,4-键含量为94.5%,反式-1,4-键含量为4.9%,1,2-键含量为0.6%。

[0190] 未改性顺式-1,4-聚丁二烯的性质汇总于表1中。

[0191]

表 1
顺式-1,4-聚丁二烯的物理性质

实例编号	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7
聚合物类型	未改性	未改性	氰基-亚胺 A 改性的	氰基-亚胺 B 改性的	氰基-亚胺 C 改性的	亚胺 A 改性的	苯脒改性的
ML_{1+4} , 在 100°C 下	25.1	44.7	28.3	31.5	29.9	26.9	29.5
M_n	107,900	137,200	72,200	109,600	106,300	107,600	111,800
M_w	215,600	266,500	184,300	218,900	208,800	197,000	222,500
M_w/M_n	2.00	1.94	2.55	2.00	1.97	1.83	1.99
顺式-1,4-键%	94.5	96.6	95.1	95.1	95.1	94.4	94.6
反式-1,4-键%	4.9	2.8	4.3	4.3	4.3	5.1	4.8
1,2-键%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6

[0192] 实例 2

[0193] 未改性顺式-1,4-聚丁二烯的合成

[0194] 向装配有涡轮式搅拌器叶片的 2 加仑氮气吹扫的反应器中加入 1594g 己烷和 2873g 22.0 重量% 1,3-丁二烯的己烷溶液。预先形成的催化剂是通过混合 5.14ml 4.32M 甲基铝氧烷的甲苯溶液、1.09g 22.0 重量% 1,3-丁二烯的己烷溶液、0.43ml 0.537M 叔碳酸钼的环己烷溶液、4.80ml 1.0M 氯化二异丁基铝的己烷溶液和 0.89ml 1.0M 氯化二乙基铝的己烷溶液制备的。将催化剂老化 15 分钟并装入反应器。然后将反应器夹套温度设定至 65°C。加入催化

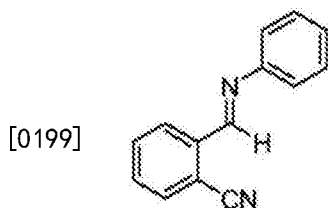
剂约85分钟后,将聚合混合物冷却至室温,用30ml 12重量%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇溶液淬灭。将所得聚合物胶浆以12升含有5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇凝结,然后转鼓式干燥。所得聚合物的性质汇总于表1中。

[0195] 实例3

[0196] 经N-(2-氰基苄基)苯胺(N-(2-Cyanobenzylidene)aniline,氰基-亚胺A)改性的顺式-1,4-聚丁二烯的合成

[0197] 向装配有涡轮式搅拌器叶片的2加仑氮气吹扫的反应器中加入1415g己烷和3053g 20.8重量%1,3-丁二烯的己烷溶液。预先形成的催化剂是通过混合7.35ml 4.32M甲基铝氧烷的甲苯溶液、1.65g 20.8重量%1,3-丁二烯的己烷溶液、0.59ml 0.537M叔碳酸铈的环己烷溶液、6.67ml 1.0M氢化二异丁基铝的己烷溶液和1.27ml 1.0M氯化二乙基铝的己烷溶液制备的。将催化剂老化15分钟并装入反应器。然后将反应器夹套温度设定至65℃。加入催化剂约60分钟后,将聚合混合物冷却至室温。

[0198] 将约348g所得未改性聚合物胶浆(即,类活性聚合物胶浆)从反应器转移至氮气吹扫的瓶中,接着添加3.76ml 0.292M N-(2-氰基苄基)苯胺(氰基-亚胺A)的甲苯溶液。在维持在65℃的水浴中将瓶翻转30分钟。将所得聚合物胶浆用3ml 12重量%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇溶液淬灭,以2升含有0.5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇凝结,然后转鼓式干燥。所得聚合物的性质汇总于表1中。以下示出氰基-亚胺A的结构。

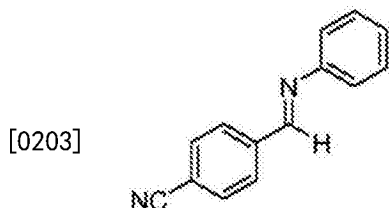


氰基-亚胺A

[0200] 实例4

[0201] 经N-(4-氰基苄基)苯胺(氰基-亚胺B)改性的顺式-1,4-聚丁二烯的合成

[0202] 将约344g实例3中所合成的类活性聚合物胶浆从反应器转移至氮气吹扫的瓶中,接着添加3.88ml 0.497M N-(4-氰基苄基)苯胺(氰基-亚胺B)的甲苯溶液。在维持在65℃的水浴中将瓶翻转30分钟。将所得聚合物胶浆用3ml 12重量%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇溶液淬灭,以2升含有0.5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇凝结,然后转鼓式干燥。所得聚合物的性质汇总于表1中。以下示出氰基-亚胺B的结构。



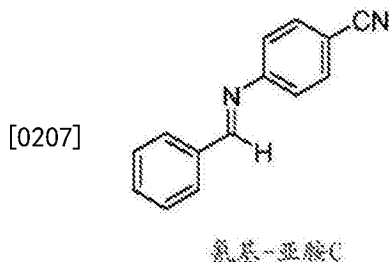
氰基-亚胺B

[0204] 实例5

[0205] 经N-苄基-4-氰基苯胺(氰基-亚胺C)改性的顺式-1,4-聚丁二烯的合成

[0206] 将约355g实例3中所合成的类活性聚合物胶浆从反应器转移至氮气吹扫的瓶中,

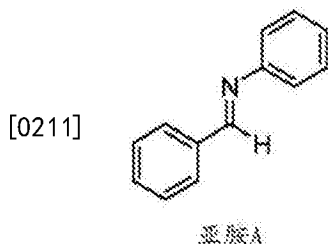
接着添加3.96ml 0.503M N-次苄基-4-氰基苯胺(氰基-亚胺C)的甲苯溶液。在维持在65℃的水浴中将瓶翻转30分钟。将所得聚合物胶浆用3ml 12重量%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇溶液淬灭,以2升含有0.5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇凝结,然后转鼓式干燥。所得聚合物的性质汇总于表1中。以下示出氰基-亚胺C的结构。



[0208] 实例6(比较例)

[0209] 经N-次苄基苯胺(亚胺A)改性的顺式-1,4-聚丁二烯的合成

[0210] 将约414g实例3中所合成的类活性聚合物胶浆从反应器转移至氮气吹扫的瓶中,接着添加4.68ml 0.495M N-次苄基苯胺(亚胺A)的甲苯溶液。在维持在65℃的水浴中将瓶翻转30分钟。将所得聚合物胶浆用3ml 12重量%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇溶液淬灭,以2升含有0.5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇凝结,然后转鼓式干燥。所得聚合物的性质汇总于表1中。以下示出亚胺A的结构。



[0212] 实例7(比较例)

[0213] 经苄腈(PhCN)改性的顺式-1,4-聚丁二烯的合成

[0214] 将约423g实例3中所合成的类活性聚合物胶浆从反应器转移至氮气吹扫的瓶中,接着添加4.03ml 0.676M苄腈(PhCN)的甲苯溶液。在维持在65℃的水浴中将瓶翻转30分钟。将所得聚合物胶浆用3ml 12重量%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇溶液淬灭,以2升含有0.5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇凝结,然后转鼓式干燥。所得聚合物的性质汇总于表1中。

[0215] 实例8-14

[0216] 经氰基-亚胺A-C、亚胺A和苄腈改性的顺式-1,4-聚丁二烯与未改性的顺式-1,4-聚丁二烯的配混评价

[0217] 在填充有炭黑的橡胶化合物中评价实例1至7中制备的顺式-1,4-聚丁二烯样品。硫化胶的组成列于表2中,其中数字表示为重量份/100重量份总橡胶(phr)。

[0218] 表2

[0219] 从顺式-1,4-聚丁二烯制备的硫化橡胶的组成

[0220]

成分	含量(phr)
顺式-1,4-聚丁二烯样品	80

聚异戊二烯	20
HAF炭黑	50
油	10
蜡	2
抗氧化剂	1
氧化锌	2.5
硬脂酸	2
促进剂	1.3
硫	1.5
总计	170.3

[0221] 通过使用Alpha Technologies门尼粘度计,以大转子、1分钟预热时间和4分钟运行时间,在130℃下测定未固化橡胶化合物的门尼粘度(ML_{1+4})。硫化胶的滞后数据($\tan\delta$)和Payne效应数据($\Delta G'$)是从动态应变扫描实验得到,其是在50℃和15Hz下以0.1%至20%的应变扫描进行。 $\Delta G'$ 为在0.1%应变下的 G' 和在20%应变下的 G' 之间的差值。硫化胶的物理性质汇总于表3中。在图1中,绘制 $\tan\delta$ 数据对化合物门尼粘度的曲线。

[0222]

表 3
从顺式-1,4-聚丁二烯制备的硫化橡胶的物理性质

实例编号	实例 8	实例 9	实例 10	实例 11	实例 12	实例 13 (比较)	实例 14 (比较)
所用聚合物	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7
聚合物类型	未改性	未改性	氰基-亚胺 A 改性的	氰基-亚胺 B 改性的	氰基-亚胺 C 改性的	亚胺 A 改性	亚胺 B 改性的
在 130°C 下的化合物 ML ₁₊₄	49.6	69.1	56.0	54.0	56.9	51.4	51.5
tanδ, 在 50°C, 3%应变下	0.143	0.121	0.102	0.122	0.114	0.137	0.134
ΔG [*] (MPa)	2.88	2.38	1.45	2.16	2.00	2.52	2.68

[0223] 如表3和图1可以看出,在相同的化合物门尼粘度下,经氰基-亚胺A、B和C改性的顺式-1,4-聚丁二烯样品给出比未改性的聚合物更低的tanδ,这表明经氰基-亚胺A、B和C改性

顺式-1,4-聚丁二烯会降低滞后。在相同化合物门尼粘度下,经氰基-亚胺A、B和C改性的顺式-1,4-聚丁二烯样品也给出比未改性的聚合物更低的 $\Delta G'$,这表明Payne效应已经由于改性聚合物和炭黑之间的相互作用更强而降低。相比之下,经亚胺A或苜蓿改性的顺式-1,4-聚丁二烯样品与未改性的聚合物相比提供无降低或极略微降低的滞后。

[0224] 对本领域内的技术人员来说,不脱离本发明的范围和精神的各种修改和更改是显而易见的。本发明不应不当地受限于本文示出的示例性实施例。

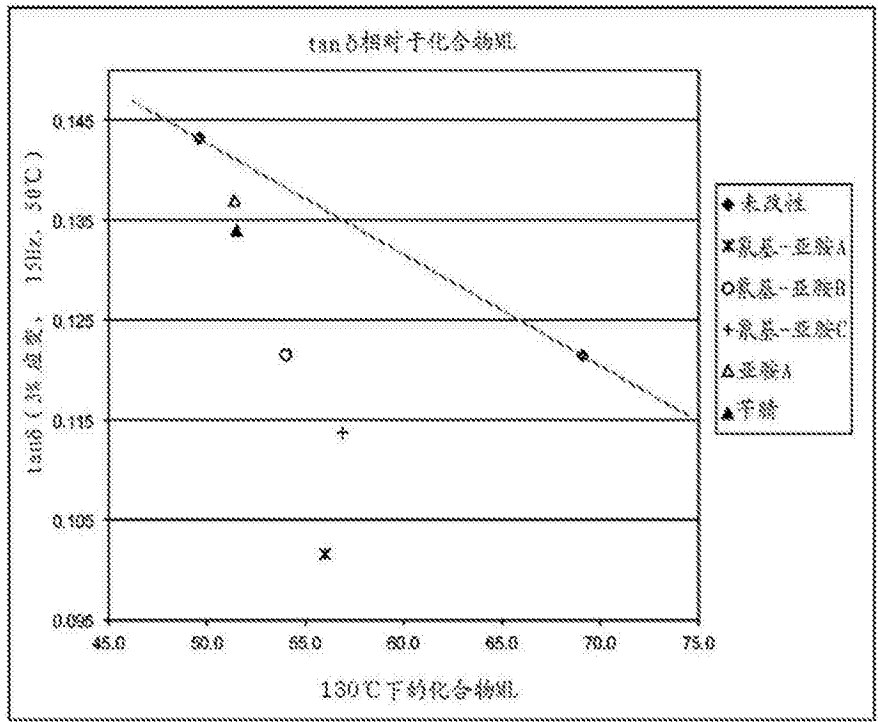


图1