



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118696051 A

(43) 申请公布日 2024.09.24

(21) 申请号 202380021896.9

(22) 申请日 2023.02.15

(30) 优先权数据

63/268,041 2022.02.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/062671 2023.02.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/159074 EN 2023.08.24

(71) 申请人 迈图高新材料公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·J·平诺 Y·钱德拉塞卡兰

L·黄 C·M·帕帕斯 N·夏尔马

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 宋莉

(51) Int.Cl.

C07F 7/08 (2006.01)

C07F 7/02 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 7/20 (2006.01)

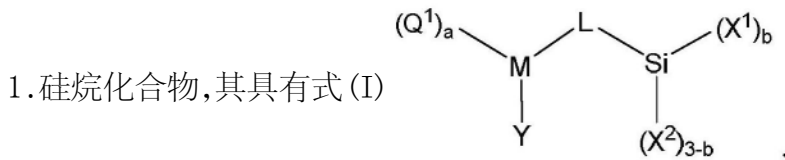
权利要求书12页 说明书34页

(54) 发明名称

硅烷化合物的合成

(57) 摘要

本公开内容涉及硅烷偶联剂、两种硅烷官能的聚合物、制备硅烷偶联剂的方法、硅烷偶联剂用于制备硅烷官能的聚合物的用途、通过去除保护基团制备硅烷官能的聚合物的方法、以及包含一种或多种硅烷官能的聚合物的组合物。



其中:

M选自氮、硫和氧;

Y为保护基团;

Q^1 为-L-Si-(X^1)_d(X^2)_{3-d}或 R^1 ;

每个L独立地为不存在、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烯基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳基基团、或具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳烷基基团;

每个 X^1 独立地为-OR¹或-OC(=O)R¹;

每个 X^2 为 R^1 ;

每个 R^1 独立地选自: 具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的炔基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团、以及任选地取代的环状硅烷; 或者为由通过共价键键合在一起的两个 R^1 基团形成的二价基团, 条件是如果两个 R^1 基团键合在一起, 则b为2或3;

a为0或1; 条件是如果M为氮, 则a为1, 或如果M为硫或氧, 则a为0;

b为1、2、或3; 以及

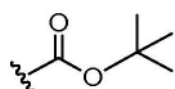
d为0、1、2、或3。

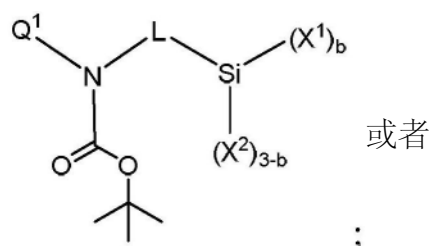
2. 如权利要求1所述的硅烷化合物, 其中Y为 .

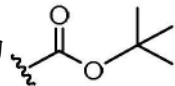
3. 如权利要求1或2所述的硅烷化合物, 其中每个 X^1 为-OR¹。

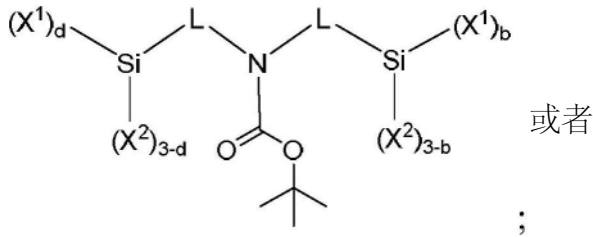
4. 如权利要求1-3任一项所述的硅烷化合物, 其中每个 R^1 为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。

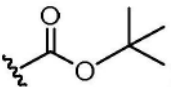
5. 如权利要求1-4任一项所述的硅烷化合物, 其中

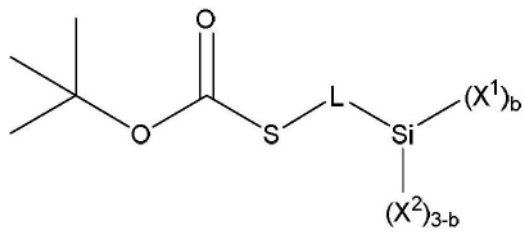
(a) 当M为氮, a为1, 且Y为  时, 式 (I) 的所述硅烷化合物为



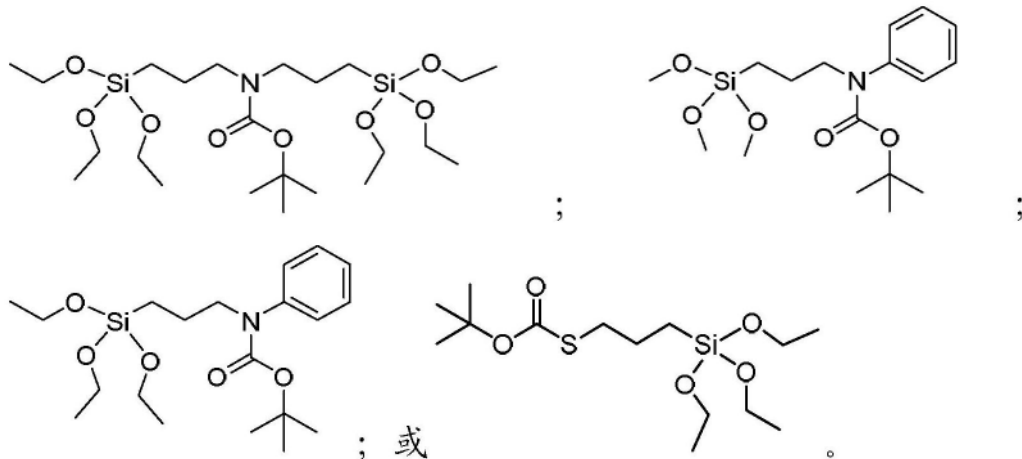
(b) 当 Q^1 为 $-L-Si-(X^1)_d(X^2)_{3-d}$ 且 Y 为时,式(I)的所述硅烷化合物为



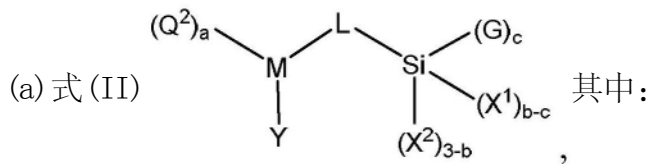
(c) 当 M 为硫, a 为0,且 Y 为时,式(I)的所述硅烷化合物为



6.如权利要求1-5任一项所述的硅烷化合物,其中式(I)的所述硅烷化合物为



7. 聚合物,其通过如下表示:



M 选自氮、硫和氧;

Y 为保护基团;

Q^2 为 $-L-Si-(G)_e(X^1)_{d-e}(X^2)_{3-d}$ 或 R^1 ;

每个 L 独立地为不存在、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烯基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳基基团、或具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳烷基基团;

每个 X^1 独立地为 $-OR^1$ 或 $-OC(=O)R^1$;

每个 X^2 为 R^1 ;

每个 R^1 独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的炔基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团、以及任选地取代的环状硅烷;或者为由通过共价键键合在一起的两个 R^1 基团形成的二价基团,条件是如果两个 R^1 基团键合在一起,则 b 为2或3;

G 为具有通过C-C单键、C-C双键或C-C单键和C-C双键的组合共价地键合在一起的碳原子骨架的聚合物片段;

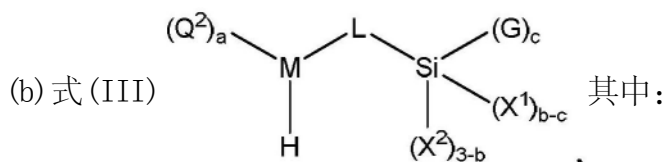
a 为0或1;条件是如果 M 为氮,则 a 为1,或如果 M 为硫或氧,则 a 为0;

b 为1、2、或3;

c 为1、2、或3,条件是 c 等于或小于 b ;

d 为0、1、2、或3;以及

e 为0、1、2、或3,条件是 e 等于或小于 d ;或者



M 选自氮、硫和氧;

Q^2 为 $-L-Si-(G)_e(X^1)_{d-e}(X^2)_{3-d}$ 或 R^1 ;

每个 L 独立地为不存在、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烯基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳基基团、或具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳烷基基团;

每个 X^1 独立地为 $-OR^1$ 或 $-OC(=O)R^1$;

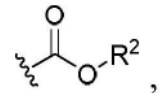
每个 X^2 为 R^1 ;

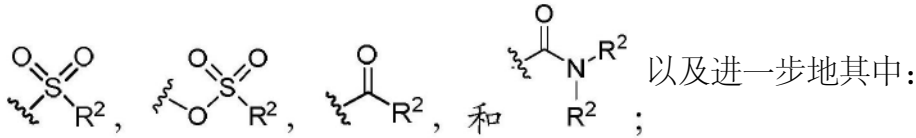
每个 R^1 独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的炔基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团、以及任选地取代的环状硅烷;或者为由通过共价键键合在一起的两个 R^1 基团形成的二价基团,条件是如果两个 R^1 基团键合在一起,则 b 为2或3;

G 为具有通过C-C单键、C-C双键或C-C单键和C-C双键的组合共价地键合在一起的碳原子骨架的聚合物片段;

a 为0或1;条件是如果 M 为氮,则 a 为1,或如果 M 为硫或氧,则 a 为0;

- b为1、2、或3；
- c为1、2、或3,条件是c等于或小于b；
- d为0、1、2、或3；以及
- e为0、1、2、或3,条件是e等于或小于d。

8.如权利要求7所述的聚合物,其中式(II)中的Y选自: ,



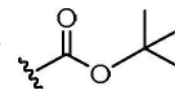
每个R²独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有3至14个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、以及具有7至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团。

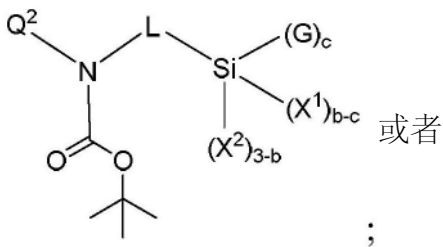
9.如权利要求7或8所述的聚合物,其中每个L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。

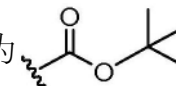
10.如权利要求7-9任一项所述的聚合物,其中每个X¹为-OR¹。

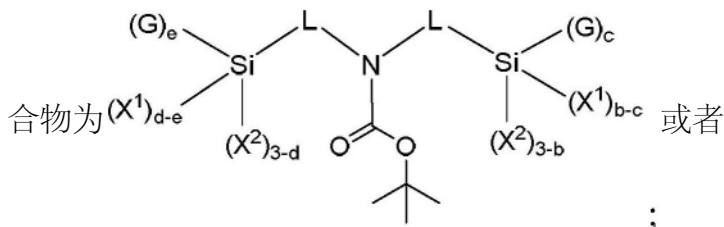
11.如权利要求7-10任一项所述的聚合物,其中每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。

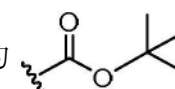
12.如权利要求7-11任一项所述的聚合物,其中

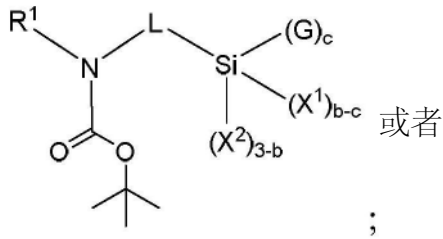
(a) 当M为氮, a为1, 且Y为  时, 式(II)的所述聚合物为



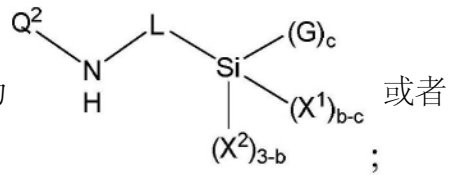
(b) 当M为氮, a为1, Q²为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}且Y为  时, 式(II)的所述聚



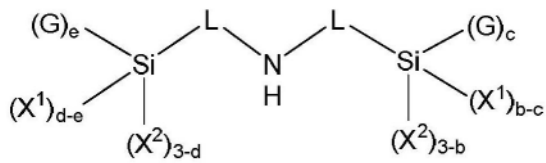
(c) 当M为氮, a为1, Q²为R¹, 且Y为  时, 式(II)的所述聚合物为



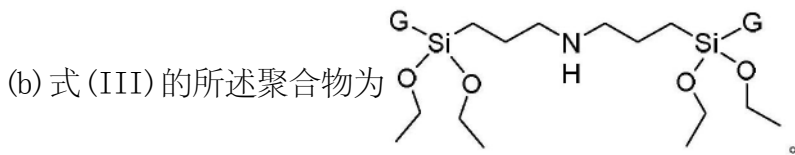
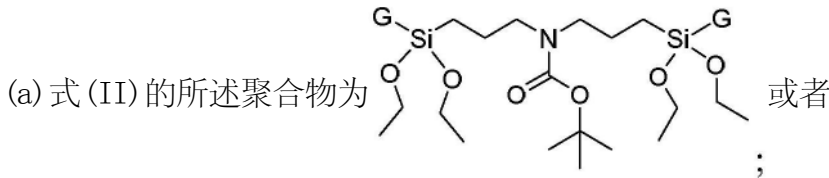
(d) 当M为氮且a为1时,式(III)的所述聚合物为



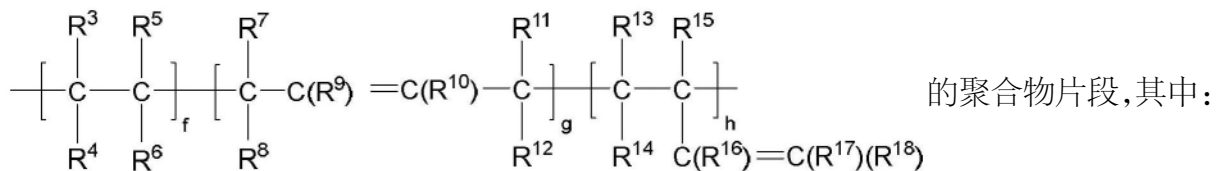
(e) 当M为氮,a为1,且Q²为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}时,式(III)的所述聚合物为



13. 如权利要求7-12任一项所述的聚合物,其中



14. 如权利要求7-13任一项所述的聚合物,其中G为式(IV)

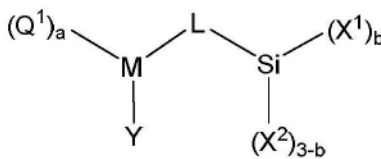


每个R³、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸独立地为具有1至20个碳原子的烷基基团、或氢;

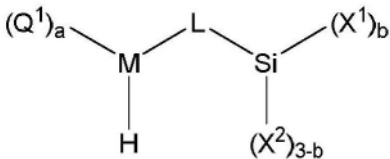
每个R⁶独立地选自:氢、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的烷基基团、具有2至20个碳原子的烯基基团、具有3至14个碳原子的环烷基基团、具有4至14个碳原子的环烯基基团、具有6至16个碳原子的芳基基团、和具有7至20个碳原子的芳烷基基团;以及

f、g和h为整数,其中f等于或大于0,g等于或大于0,且h等于或大于0,条件是f、g和h的和等于或大于1。

15. 如权利要求7-14任一项所述的聚合物,其中所述聚合物片段G为苯乙烯-丁二烯聚合物。

16. 制备如权利要求1-6任一项所述的式(I)  的所述硅烷化

合物的方法,所述方法包括:

将式(V)  的化合物与保护试剂反应;其中:

M选自氮、硫和氧;

Y为保护基团;

Q^1 为-L-Si-(X^1)_d(X^2)_{3-d}或 R^1 ;

每个L独立地为不存在、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烯基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳基基团、或具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳烷基基团;

每个 X^1 独立地为-OR¹或-OC(=O)R¹;

每个 X^2 为 R^1 ;

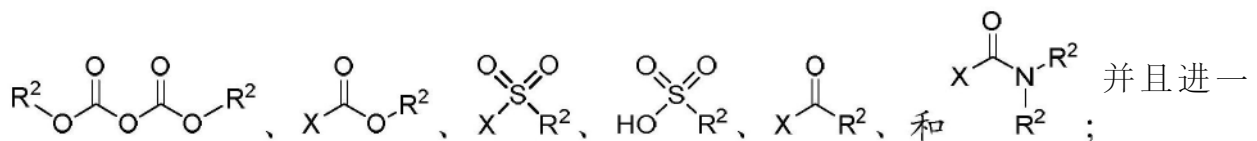
每个 R^1 独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的炔基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团、以及任选地取代的环状硅烷;或者为由通过共价键键合在一起的两个 R^1 基团形成的二价基团,条件是如果两个 R^1 基团键合在一起,则b为2或3;

a为0或1;条件是如果M为氮,则a为1,或如果M为硫或氧,则a为0;

b为1、2、或3;以及

d为0、1、2、或3。

17. 如权利要求16所述的方法,其中所述保护试剂选自:

 并且进一

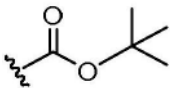
步地其中:

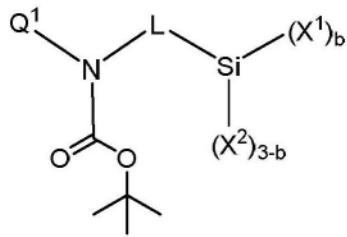
X为卤素或OR²;以及

每个 R^2 独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有3至14个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、以及具有7至20个碳原子和任选地至少一

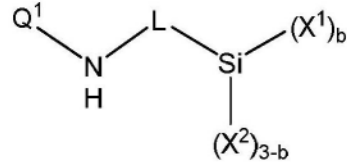
个杂原子的任选地取代的芳烷基基团。

18. 如权利要求16或17所述的方法, 其中

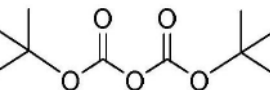
(a) 当M为氮, a为1, 且Y为  时, 式(I)的所述硅烷化合物为

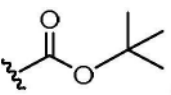


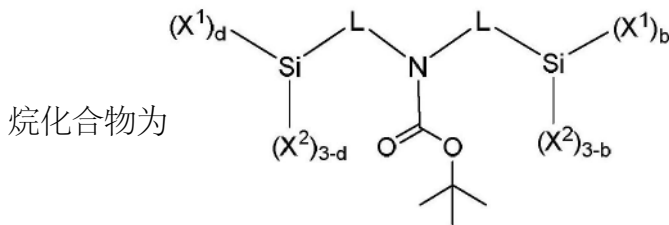
并且是通过将式(V)



的所述化合物与保

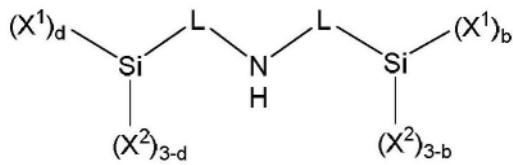
护试剂  反应而制备的; 或者

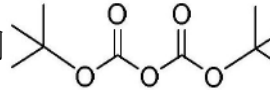
(b) 当M为氮, a为1, 且Y为 , 以及Q¹为-L-Si-(X¹)_d(X²)_{3-d}时, 式(I)的所述硅



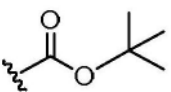
烷化合物为

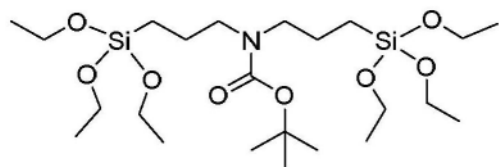
并且是通过将式(V)



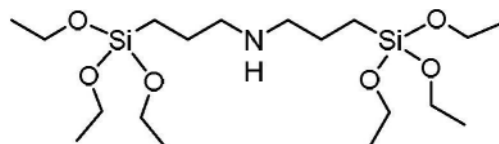
的所述化合物与保护试剂  反应

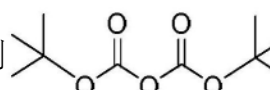
而制备的; 或者

(c) 当M为氮, a为1, d为3, Y为 , Q¹为-L-Si-(X¹)_d(X²)_{3-d}, L为-CH₂CH₂CH₂-, X¹为-OR¹, 且R¹为-CH₂CH₃时, 式(I)的所述硅烷化合物为

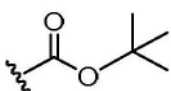


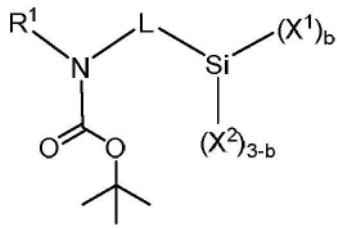
并且是通过将式(V)



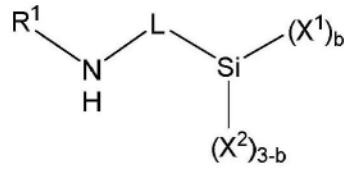
的所述化合物与保护试剂  反应而

制备的; 或者

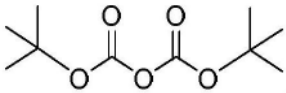
(d) 当M为氮, a为1, Y为 , 且Q¹为R¹时, 式(I)的所述硅烷化合物为

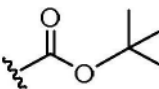


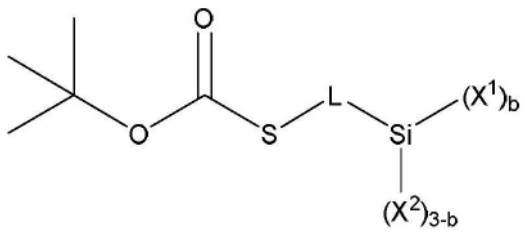
并且是通过将式 (V)



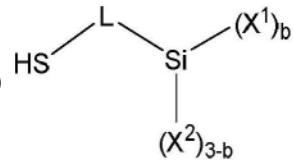
的所述化合物与保

护试剂  反应而制备的;或者

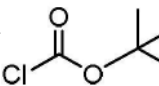
(e) 当 M 为硫, a 为 0, 且 Y 为  时, 式 (I) 的所述硅烷化合物为



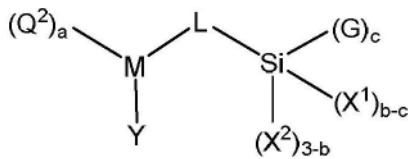
并且是通过将式 (V)



的所述化

合物与保护试剂  反应而制备的。

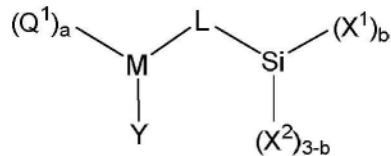
19. 制备如权利要求 7-15 任一项所述的聚合物的方法, 其中所述聚合物由式 (II)



表示, 并通过如下制备:

(i) 将 C-C 不饱和碳原子单体的链与阴离子引发剂反应以形成聚合物片段 G; 以及

(ii) 将所述聚合物片段 G 与式 (I)



的硅烷化合物反应; 其

中:

M 选自氮、硫和氧;

Y 为保护基团;

Q¹ 为 -L-Si-(X¹)_d(X²)_{3-d} 或 R¹;

Q² 为 -L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d} 或 R¹; 条件是如果 Q¹ 为 -L-Si-(X¹)_d(X²)_{3-d}, 则 Q² 为 -L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}; 以及如果 Q¹ 为 R¹, 则 Q² 为 R¹;

每个 L 独立地为不存在、具有 1 至 20 个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烷基基团、具有 2 至 20 个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烯基基团、具有 3 至 10 个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚环烷基基团、具有 6 至 12 个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳基基团、或具有 7 至 16 个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳烷基基团;

每个 X¹ 独立地为 -OR¹ 或 -OC(=O)R¹;

每个 X² 为 R¹;

每个R¹独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的炔基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、以及具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团;

a为0或1;条件是如果M为氮,则a为1,或如果M为硫或氧,则a为0;

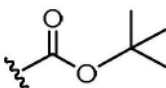
b为1、2、或3;

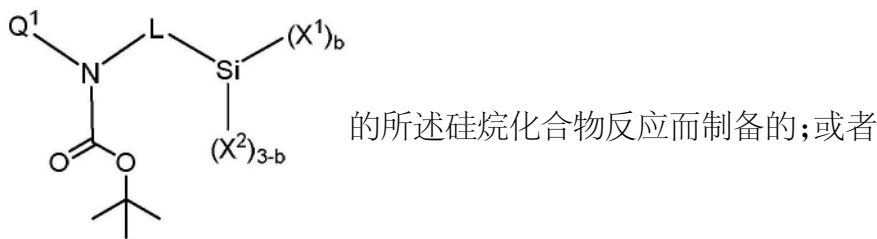
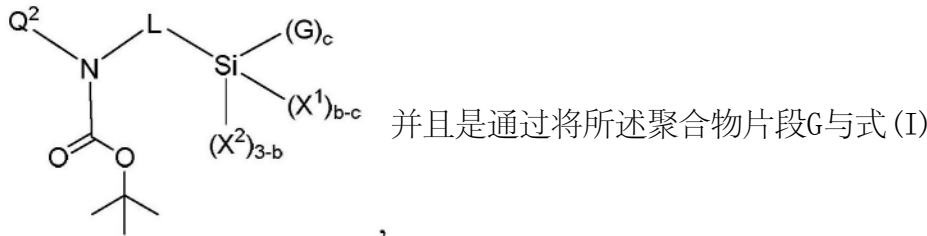
c为1、2、或3,条件是c等于或小于b;

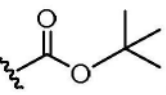
d为0、1、2、或3;以及

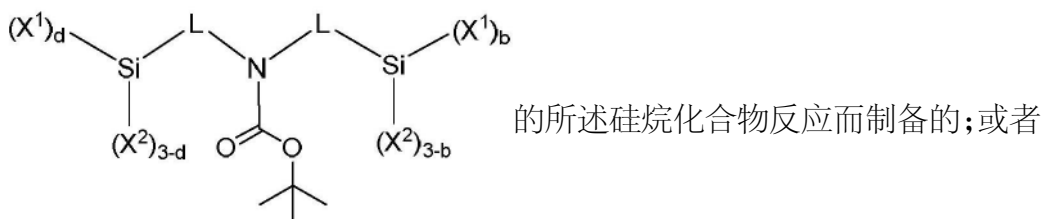
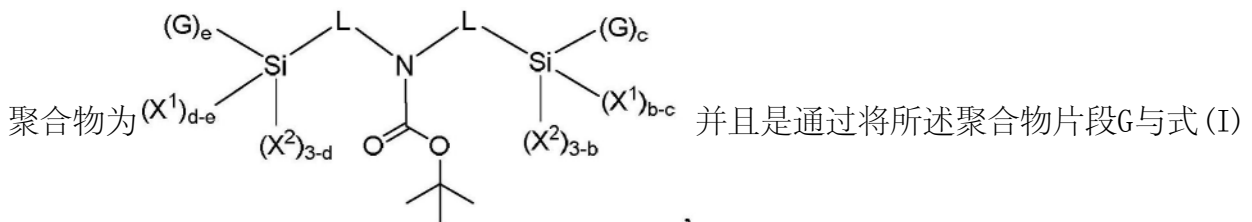
e为0、1、2、或3,条件是e等于或小于d。

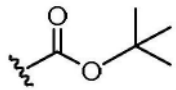
20. 如权利要求19所述的方法,其中

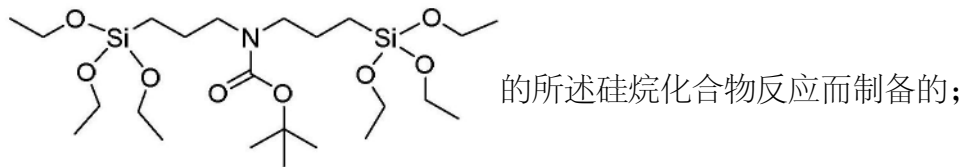
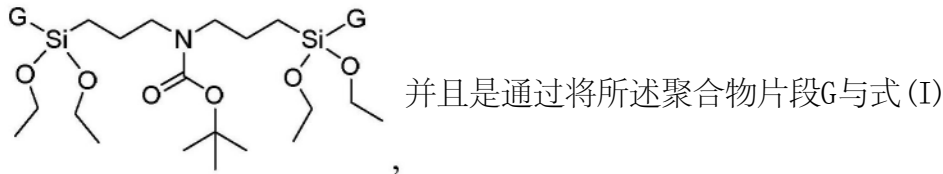
(a) 当M为氮, a为1, 且Y为  时, 式(II)的所述聚合物为

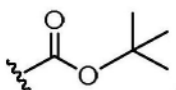


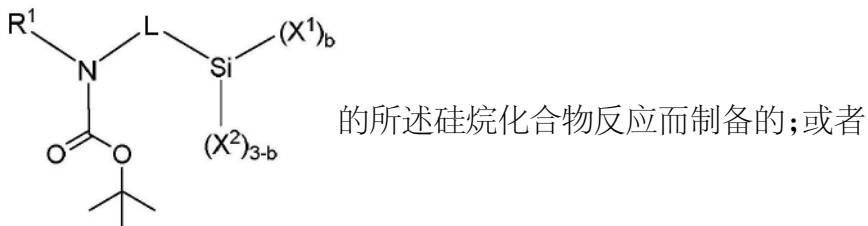
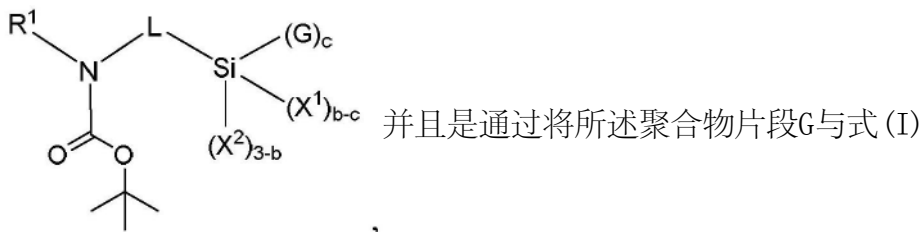
(b) 当M为氮, a为1, Y为 , 且Q²为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}时, 式(II)的所述

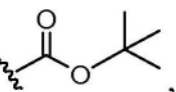


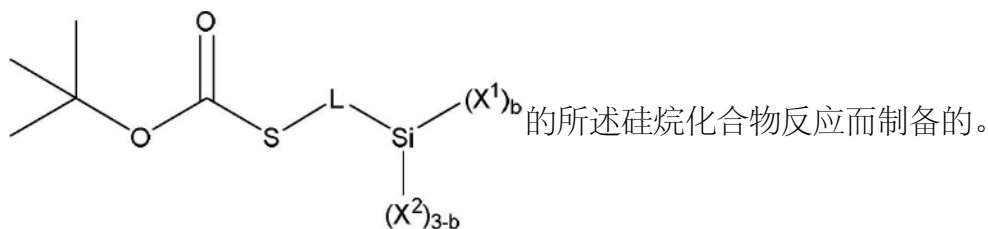
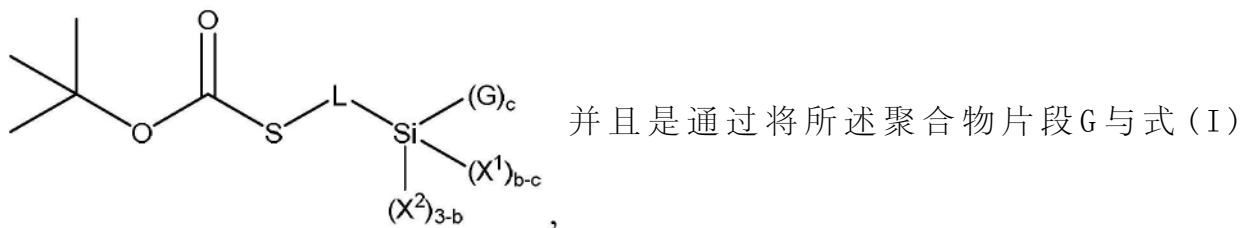
(c) 当M为氮, a为1, Y为 , Q^2 为 $-L-Si-(G)_e(X^1)_{d-e}(X^2)_{3-d}$, d为3, L为 $-CH_2CH_2CH_2-$, e为1, X^1 为 $-OR^1$, 且 R^1 为 $-CH_2CH_3$ 时, 式(II)的所述聚合物为



(d) 当M为氮, a为1, Y为 , 且 Q^2 为 R^1 时, 式(II)的所述聚合物为

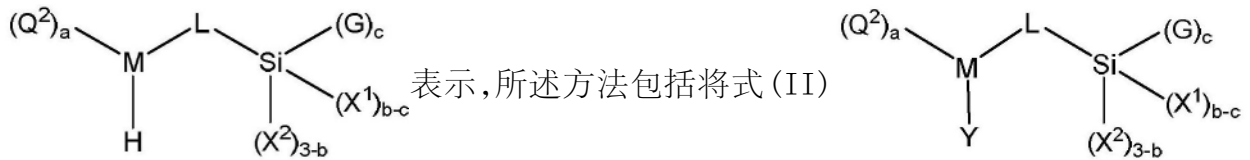


(e) 当M为硫, Y为 , 且 a为0时, 式(II)的所述聚合物为



21. 如权利要求19或20所述的方法, 其中所述阴离子引发剂为正丁基锂。

22. 制备如权利要求7-15任一项所述的聚合物的方法, 其中所述聚合物由式(III)



的聚合物与酸、碱、或热反应,其中:

M选自氮、硫和氧;

Y为保护基团;

Q^2 为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}或R¹;

每个L独立地为不存在、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烯基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳基基团、或具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳烷基基团;

每个X¹独立地为-OR¹或-OC(=O)R¹;

每个X²为R¹;

每个R¹独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的炔基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、以及具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团;

G为具有通过C-C单键、C-C双键或C-C单键和C-C双键的组合共价地键合在一起的碳原子骨架的聚合物片段;

a为0或1;条件是如果M为氮,则a为1,或如果M为硫或氧,则a为0;

b为1、2、或3;

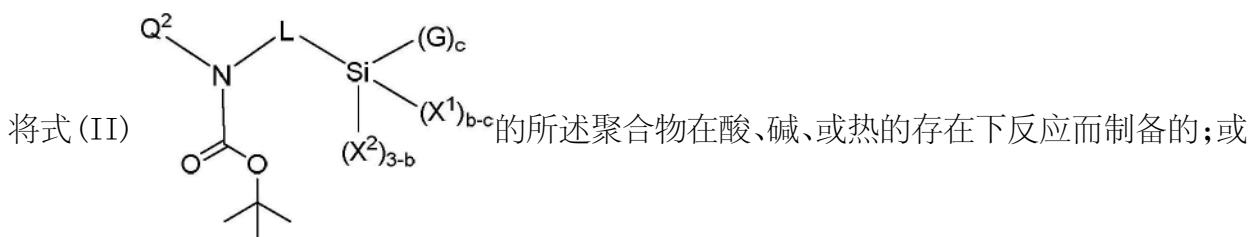
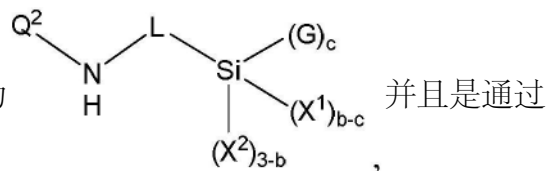
c为1、2、或3,条件是c等于或小于b;

d为0、1、2、或3;以及

e为0、1、2、或3,条件是e等于或小于d。

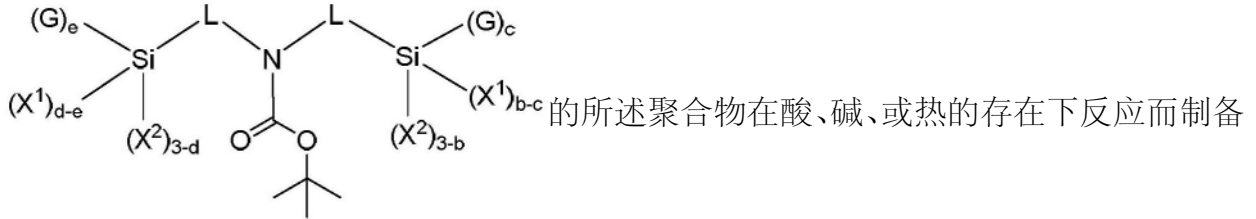
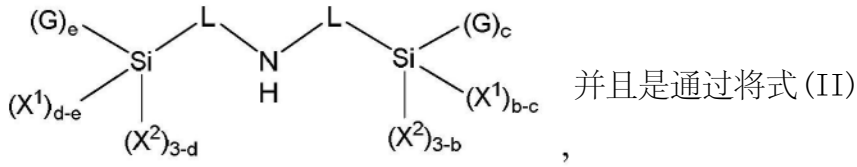
23.如权利要求22所述的方法,其中:

(a) 当M为氮且a为1时,式 (III) 的所述聚合物为

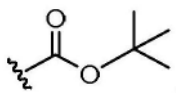


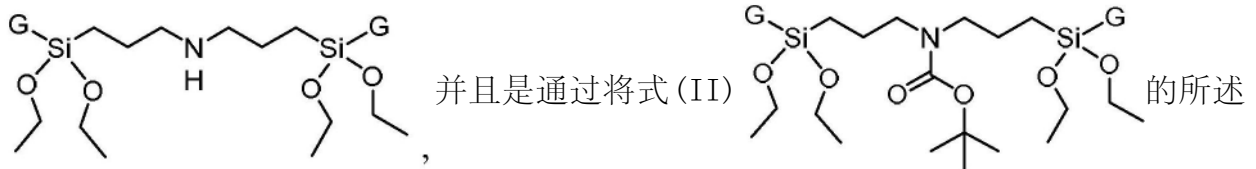
者

(b) 当M为氮, a为1, 且 Q^2 为 $-L-Si-(G)_e(X^1)_{d-e}(X^2)_{3-d}$ 时, 式(III)的所述聚合物为



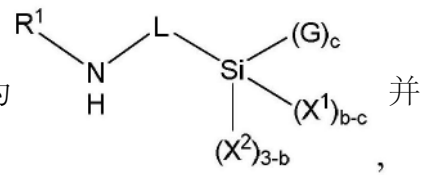
的;或者

(c) 当M为氮, a为1, Y为 , Q^2 为 $-L-Si-(G)_e(X^1)_{d-e}(X^2)_{3-d}$, d为3, L为 $-CH_2CH_2CH_2-$, e为1, b为3, X^1 为 $-OR^1$, 且 R^1 为 $-CH_2CH_3$ 时, 式(III)的所述聚合物为

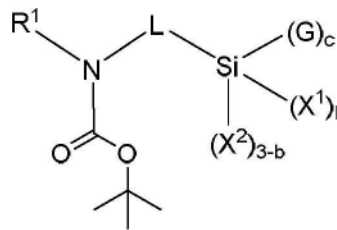


聚合物在酸、碱、或热的存在下反应而制备的;或者

(d) 当M为氮, a为1, 且 Q^2 为 R^1 时, 式(III)的所述聚合物为



且是通过将式(II)



制备的。

24. 橡胶组合物, 其包含一种或多种如权利要求7-15任一项所述的聚合物。

25. 如权利要求7-15任一项所述的聚合物在橡胶组合物中的用途。

硅烷化合物的合成

技术领域

[0001] 本公开内容涉及硅烷偶联剂、硅烷官能的聚合物、制备硅烷偶联剂的方法、以及硅烷偶联剂用于制备硅烷官能的聚合物的用途。本公开内容进一步涉及包含一种或多种硅烷官能的聚合物的组合物,以及多种用途组合物。

背景技术

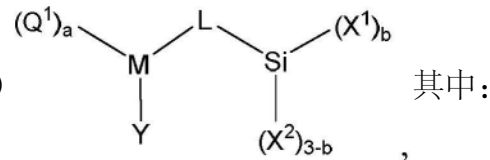
[0002] 聚合物制造商和轮胎配混商(compounders)期望向溶液苯乙烯丁二烯橡胶(SSBR)聚合物添加硅烷官能度,因为其生产具有改善的性质(耐磨性、滚动阻力、操纵性等)的橡胶配混物。传统上,向SSBR聚合物添加氨基硅烷/硫代硅烷/氧基硅烷是成问题的,因为N-H/S-H/O-H官能度会毒害活性聚合物并会导致没有硅烷官能度被添加至SSBR聚合物。

[0003] 为克服标准的硅烷化合物的该技术缺陷,已知使用不具有N-H官能度的叔氨基硅烷(US2021/0130591A1)或受保护的氨基硅烷(JP 11349632)。由于缺乏N-H/S-H/O-H官能度,因此叔硅烷化合物不是优选的。N-H/S-H/O-H官能度的存在使得氢能够键合至橡胶配混物中的二氧化硅,改善聚合物/二氧化硅的相互作用,进而改善橡胶性质。

[0004] 硅烷化合物上的保护基团的使用也已显示出与该保护基团的稳定性相关联的技术挑战(US10457697B2)。因此,需要制备硅烷化合物的改进的方法。

发明内容

[0005] 本文中公开的硅烷化合物具有式(I)



[0006] M选自氮、硫和氧;

[0007] Y为保护基团;

[0008] Q^1 为-L-Si-(X^1)_d(X^2)_{3-d}或 R^1 ;

[0009] 每个L独立地为不存在、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烯基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳基基团、或具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳烷基基团;

[0010] 每个 X^1 独立地为-OR¹或-OC(=O)R¹;

[0011] 每个 X^2 为 R^1 ;

[0012] 每个 R^1 独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的炔基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一

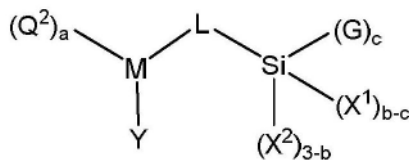
个杂原子的任选地取代的芳基基团、具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团、以及任选地取代的环状硅烷；或者为由通过共价键键合在一起的两个R¹基团形成的二价基团，条件是如果两个R¹基团键合在一起，则b为2或3；

[0013] a为0或1；条件是如果M为氮，则a为1；如果M为硫或氧，则a为0；

[0014] b为1、2、或3；以及

[0015] d为0、1、2、或3。

[0016] 本公开内容进一步涉及具有式 (II)



的聚合物，其中：

[0017] M、Y、每个L、每个X¹、每个X²、每个R¹、a、b、和d为如式 (I) 中所描述的。

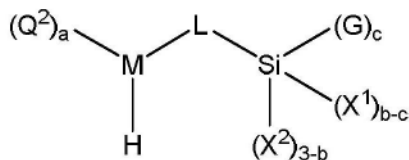
[0018] Q²为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}或R¹；

[0019] G为具有通过C-C单键、C-C双键或C-C单键和C-C双键的组合共价地键合在一起的碳原子骨架的聚合物片段；

[0020] c为1、2、或3，条件是c等于或小于b；以及

[0021] e为0、1、2、或3，条件是e等于或小于d。

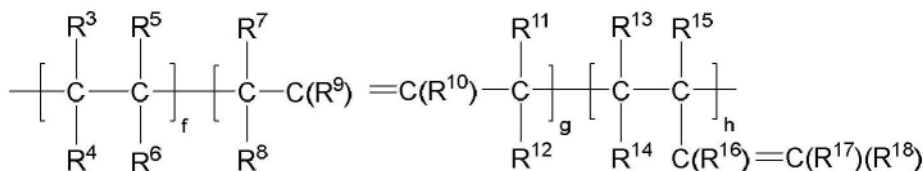
[0022] 本公开内容还涉及具有式 (III)



的聚合物，其中：

[0023] M、每个L、每个X¹、每个X²、每个R¹、Q²、G、a、b、c、d和e为如式 (II) 中所描述的。

[0024] 本公开内容进一步提供具有式 (IV)



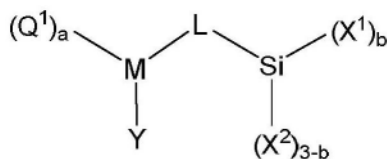
的聚合物片段G，其中：

[0025] 每个R³、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸独立地为具有1至20个碳原子的烷基基团、或氢；

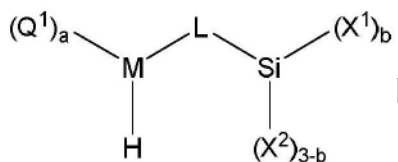
[0026] 每个R⁶独立地选自：氢、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的烷基基团、具有2至20个碳原子的烯基基团、具有3至14个碳原子的环烷基基团、具有4至14个碳原子的环烯基基团、具有6至16个碳原子的芳基基团、和具有7至20个碳原子的芳烷基基团；以及

[0027] f、g和h为整数，其中f等于或大于0，g等于或大于0，且h等于或大于0，条件是f、g和h的和等于或大于1。

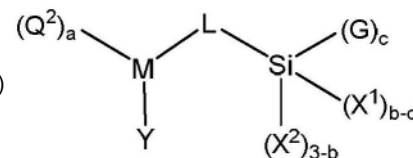
[0028] 本公开内容还提供制备式 (I)



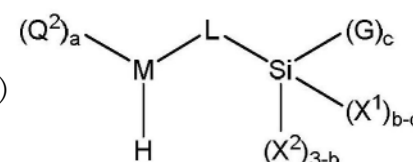
的硅烷化合物的方法，

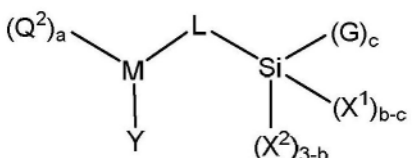
所述方法包括将式 (V)  的化合物与保护试剂反应;其中M、Y、Q¹、

每个L、每个X¹、每个X²、每个R¹、a、b和d为如式 (I) 中所描述的。

[0029] 本公开内容还提供制备式 (II)  的聚合物的方法,所

述方法包括将C-C不饱和碳原子单体链与阴离子引发剂反应以形成聚合物片段G;并将所述聚合物片段G与式 (I) 的硅烷化合物反应,条件是如果Q¹为-L-Si-(X¹)_d(X²)_{3-d},则Q²为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d};以及如果Q¹为R¹,则Q²为R¹;

[0030] 本公开内容进一步提供制备式 (III)  的聚合物的方

法,所述方法包括将式 (II)  的聚合物在合适的条件下反应,

其中:

[0031] M、Y、每个L、每个X¹、每个X²、每个R¹、Q²、G、a、b、c、d和e为如式 (II) 中所描述的。

具体实施方式

[0032] 如上文所使用的,并且在整个说明书中,除非另有说明,否则如下术语应理解为具有如下含义。

[0033] 除非另有说明,否则在描述本申请的特定方面的上下文中(尤其是在权利要求的上下文中)使用的术语“一个(种)(不定冠词a、an)”和“所述(该)”以及类似的引用可被解释为涵盖单数和复数两者。本文中对值的范围的列举仅旨在用作单独提及落入该范围内的每个独立的值的速记方法。除非本文中另有说明,否则每个单独的值都被并入说明书中,如同其在本文中被单独列举一样。

[0034] 此外,在本文中使用时,“和/或”应被视为两个指定特征或组分中的每一个在有或没有另一个的情况下的具体公开。因此,如本文中在短语例如“A和/或B”中使用的术语“和/或”旨在包括“A和B”、“A或B”、“A(单独)”、“和B(单独)”。同样,如在短语例如“A、B、和/或C”中使用的术语“和/或”旨在涵盖以下方面的每一个:A、B、和C;A、B、或C;A或C;A或B;B或C;A和C;A和B;B和C;A(单独);B(单独);和C(单独)。

[0035] 理解,在本文中用语言“包含”描述方面的任意地方,还提供了用“由……组成”和/或“基本上由……组成”描述的其它相似方面。

[0036] 术语“聚合物”意指具有主要地或完全地由大量类似单元(例如,单体单元)键合在一起而组成的分子结构的物质、化合物或化合物的混合物。

[0037] 术语“约”涵盖在任意测量中发生的实验误差的范围。

[0038] 表述“偶联剂”意指能够在基于二烯的聚合物和填料之间建立有效的化学和/或物理结合(键,键合)的试剂,或者意指能够在两个(种)基于二烯的聚合物之间建立有效的化学或物理结合的试剂。有效的偶联剂具有能够与填料或第二基于二烯的聚合物物理地和/或化学地结合的官能团,例如,在偶联剂的硅烷醇基团与填料的羟基(OH)表面基团(例如,在二氧化硅的情况下表面硅烷醇)之间,或者在附接至一个二烯聚合物的硅醇基团与另一聚合物的硅醇基团、以及由于硫化(固化)而能够与基于二烯的聚合物物理地和/或化学地结合的例如硫原子之间。

[0039] 如本文中使用的术语“烃”是指含有氢原子和碳原子的任意化学结构。

[0040] 术语“烷基”意指任意一价、饱和的直链或支链烃基;术语“烯基”意指任意含有一个或多个碳-碳双键的一价直链或支链烃基,其中基团的连接位点可在碳-碳双键处或其中的其它地方;并且,术语“炔基”意指含有一个或多个碳-碳三键和任选地一个或多个碳-碳双键的任意一价直链或支链烃基,其中基团的连接位点可在碳-碳三键、碳-碳双键处或其中的其它地方。

[0041] 烷基的代表性实例包括甲基、乙基、丙基和异丁基。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、乙烯叉基降冰片烷(ethylidenyl norbornane)、乙叉降冰片烷基(ethylidene norbornyl)、乙烯叉基降冰片烯(ethylidenyl norbornene)和乙叉降冰片烯基(ethylidene norbornenyl)。炔基的实例包括乙炔基、丙炔基和甲基乙炔基。

[0042] 术语“环烷基”意指任意一价环状脂族烃基;术语“环烯基”意指任意含有一个或多个碳-碳双键的一价环状脂族烃基,其中基团的连接位点可在碳-碳双键处或其中的其它地方;以及术语“环炔基”意指任意含有一个或多个碳-碳三键和任选地一个或多个碳-碳双键的一价环状脂族烃基,其中基团的连接位点可在碳-碳三键、碳-碳双键处或其中的其它地方。

[0043] 环烷基的代表性实例包括环戊基、环丁基、环戊基、环庚基、环辛基。环烯基的实例包括环戊烯基、环庚烯基和环辛三烯基。环炔基的实例为环庚炔基。

[0044] 术语“环烷基”、“环烯基”、和“环炔基”包括双环、三环和更高级环状结构,以及进一步被烷基、烯基、和/或炔基基团取代的前述环状结构。代表性实例包括降冰片烷基、降冰片烯基、乙基降冰片烷基、乙基降冰片烯基、环己基、乙基环己基、乙基环己烯基、环己基环己基和环十二碳三烯基。

[0045] 术语“芳基”包括其中一个氢原子被去除的任意芳香烃;“芳烷基”包括其中一个或多个氢原子被相同数量的相同和/或不同的芳基(如本文中定义的)取代基取代的任意前述烷基基团;以及“烷芳基(arenyl)”包括其中一个或多个氢原子被相同数量的相同和/或不同的烷基(如本文中定义的)取代基取代的任意前述芳基基团。芳基基团的具体非限制性实例包括苯基和萘基。芳烷基基团的具体非限制性实例包括苄基和苯乙基。烷芳基基团的具体非限制性实例包括甲苯基和二甲苯基。

[0046] 术语“亚烷基”为通过去除两个氢原子而衍生自烷烃的二价饱和脂族基团。

[0047] 术语“杂原子”意指除碳以外的第13-17族元素中的任一种,并包括,例如,氧、氮、硅、硫、磷、氟、氯、溴和碘。

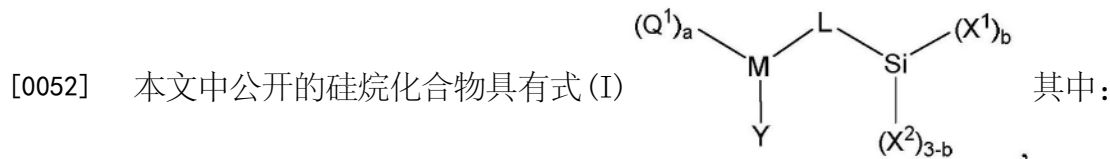
[0048] 术语“卤代”或“卤素”通过本身或作为另一基团的一部分使用时是指-Cl、-F、-Br、

或-I。

[0049] 除了在工作实施例中或另外说明的情况外,在说明书和权利要求中陈述的表示材料的量、反应条件、持续时间、材料的量化性质等的所有数字应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰。

[0050] 将理解,本文中列举的任意数值范围包括该范围的所有子范围以及这样的范围或子范围的各种端点的任意组合。

[0051] 将进一步理解,在说明书中明确地或隐含地公开和/或在权利要求中列举的属于一组在结构上、组成上和/或功能上相关的化合物、材料或物质的任意化合物、材料或物质包括该组的单独代表及其所有组合。



[0053] M选自氮、硫和氧;

[0054] Y为保护基团;

[0055] Q^1 为-L-Si-(X^1)_d(X^2)_{3-d}或 R^1 ;

[0056] 每个L独立地为不存在、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚烯基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳基基团、或具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的亚芳烷基基团;

[0057] 每个 X^1 独立地为-OR¹或-OC(=O)R¹;

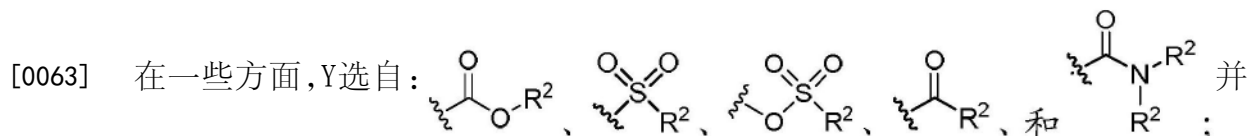
[0058] 每个 X^2 为 R^1 ;

[0059] 每个 R^1 独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的炔基基团、具有3至10个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至12个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、具有7至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团、以及任选地取代的环状硅烷;或者为由通过共价键键合在一起的两个 R^1 基团形成的二价基团,条件是如果两个 R^1 基团键合在一起,则b为2或3;

[0060] a为0或1;条件是如果M为氮,则a为1;如果M为硫或氧,则a为0;

[0061] b为1、2、或3;以及

[0062] d为0、1、2、或3。

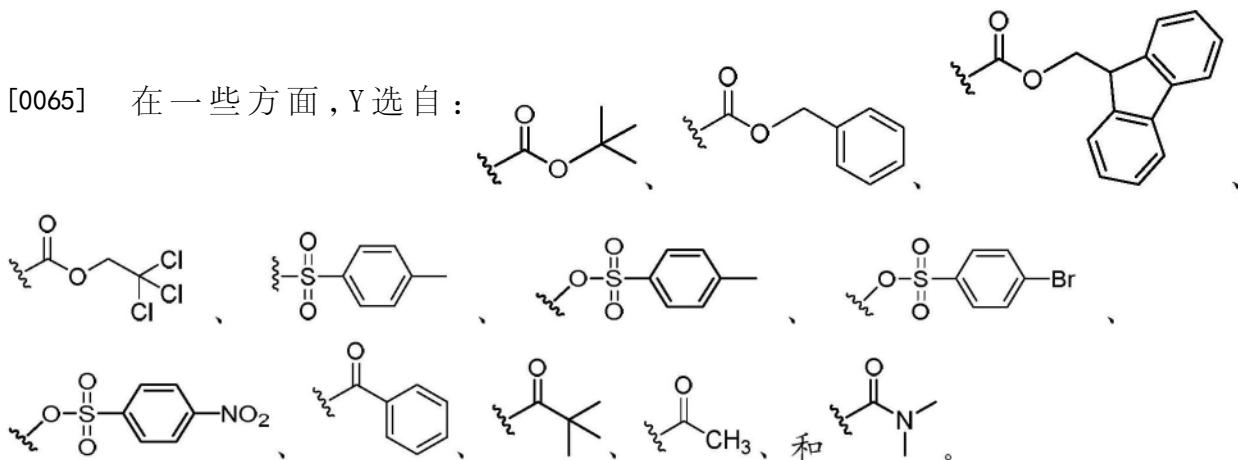


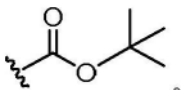
且进一步其中:

[0064] 每个 R^2 独立地选自:具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烷基基团、具有2至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的烯基基团、具有

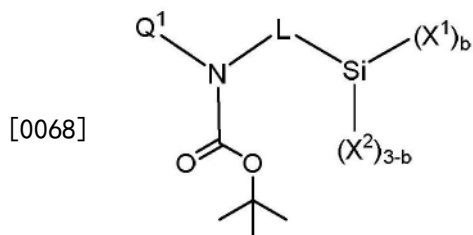
3至14个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的环烷基基团、具有6至16个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳基基团、以及具有7至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的任选地取代的芳烷基基团。

[0065] 在一些方面, Y选自:

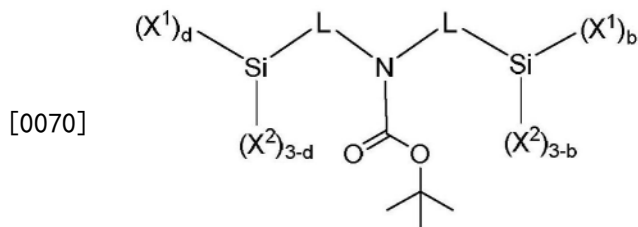


[0066] 在一些方面, Y为 

[0067] 在一些方面, M为氮, a为1, 且式(I)的所述硅烷化合物为



[0069] 在一些方面, Q^1 为 $-L-Si-(X^1)_d(X^2)_{3-d}$, 式(I)的所述硅烷化合物为



[0071] 在一些方面, 每个L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。

[0072] 在一些方面, 每个L为 $-CH_2CH_2CH_2-$ 。

[0073] 在一些方面, 每个 X^1 为 $-OR^1$ 。

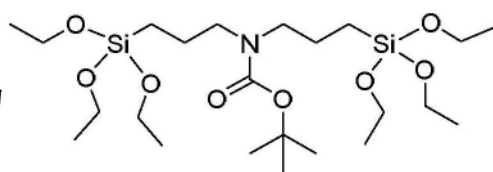
[0074] 在一些方面, 每个 R^1 为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。

[0075] 在一些方面, 每个 R^1 为乙基基团。

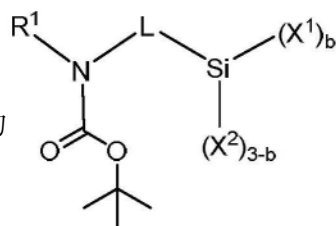
[0076] 在一些方面, b为3。

[0077] 在一些方面, d为3。

[0078] 在一些方面, 式(I)的所述硅烷化合物为



[0079] 在一些方面, Q^1 为 R^1 , 式 (I) 的所述硅烷化合物为



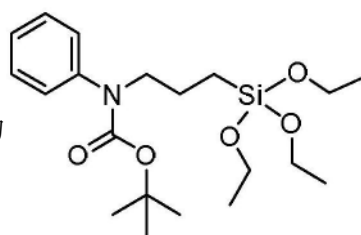
[0080] 在一些方面, L 为具有 1 至 20 个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面, L 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0081] 在一些方面, 每个 X^1 为 $-\text{OR}^1$ 。

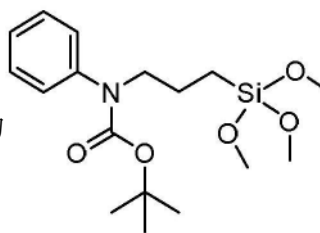
[0082] 在一些方面, 每个 R^1 独立地为具有 1 至 20 个碳原子的任选地取代的烷基基团, 或具有 6 至 12 个碳原子的任选地取代的芳基基团。在一些方面, R^1 为乙基基团。在一些方面, R^1 为甲基基团。在一些方面, R^1 为苯基基团。

[0083] 在一些方面, b 为 3。

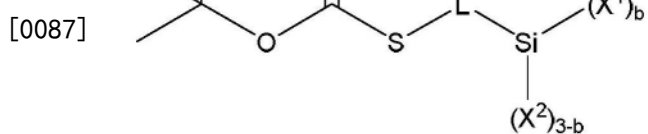
[0084] 在一些方面, 式 (I) 的所述硅烷化合物为



[0085] 在一些方面, 式 (I) 的所述硅烷化合物为



[0086] 在一些方面, M 为硫, a 为 0, 且式 (I) 的所述硅烷化合物为



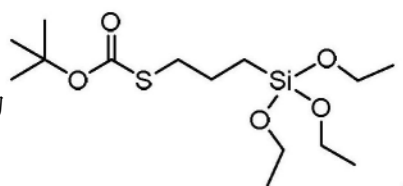
[0088] 在一些方面, L 为具有 1 至 20 个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面, L 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

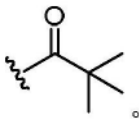
[0089] 在一些方面, 每个 X^1 为 $-\text{OR}^1$ 。

[0090] 在一些方面, 每个 R^1 为具有 1 至 20 个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面, 每个 R^1 为乙基基团。

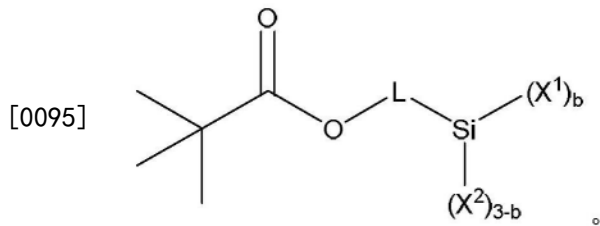
[0091] 在一些方面, b 为 3。

[0092] 在一些方面, 式 (I) 的所述硅烷化合物为



[0093] 在一些方面, Y为 。

[0094] 在一些方面, M为氧, a为0, 式(I)的所述硅烷化合物为

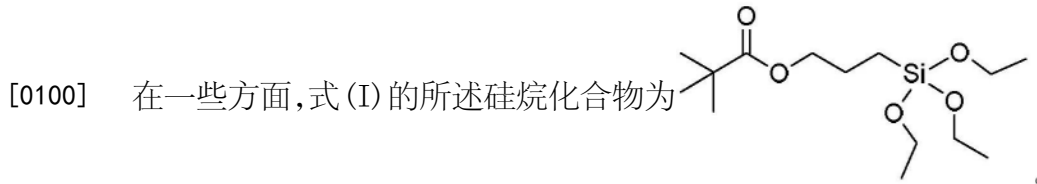


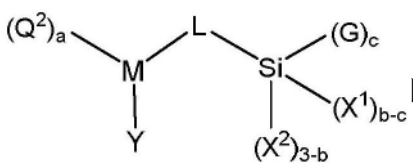
[0096] 在一些方面, L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面, L为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0097] 在一些方面, 每个 X^1 为 $-\text{OR}^1$ 。

[0098] 在一些方面, 每个 R^1 为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面, 每个 R^1 为乙基基团。

[0099] 在一些方面, b为3。



[0101] 本公开内容进一步涉及具有式(II)  的聚合物, 其中:

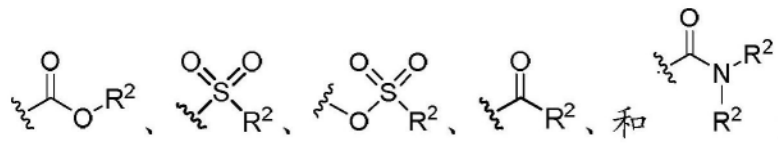
[0102] M、Y、每个L、每个 X^1 、每个 X^2 、每个 R^1 、a、b、和d为如式(I)中所描述的。

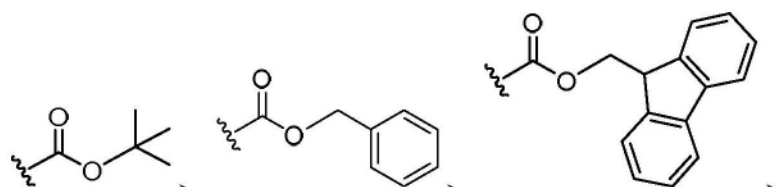
[0103] Q^2 为 $-\text{L}-\text{Si}-\text{(G)}_e-\text{(X}^1\text{)}_{d-e}-\text{(X}^2\text{)}_{3-d}$ 或 R^1 ;

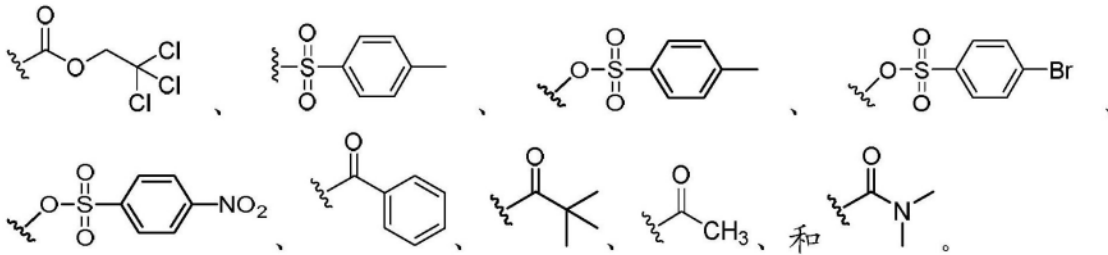
[0104] G为具有通过C-C单键、C-C双键或C-C单键和C-C双键的组合共价地键合在一起的碳原子骨架的聚合物片段;

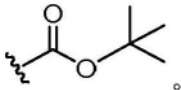
[0105] c为1、2、或3, 条件是c等于或小于b; 以及

[0106] e为0、1、2、或3, 条件是e等于或小于d。

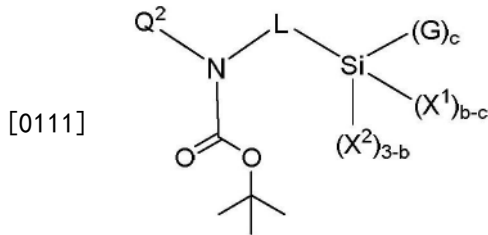
[0107] 在一些方面, Y选自:  并且进一步地其中每个 R^2 为如上所描述的。

[0108] 在一些方面, Y选自: 。

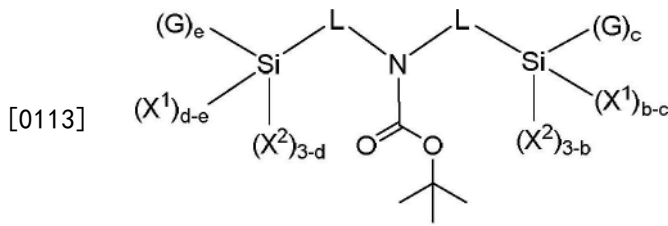


[0109] 在一些方面, Y为 。

[0110] 在一些方面, M为氮, a为1, 式(II)的所述聚合物为



[0112] 在一些方面, Q²为 -L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}, 并且式(II)的所述聚合物为



[0114] 在一些方面, 每个L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面, 每个L为 -CH₂CH₂CH₂-。

[0115] 在一些方面, 每个X¹为 -OR¹。

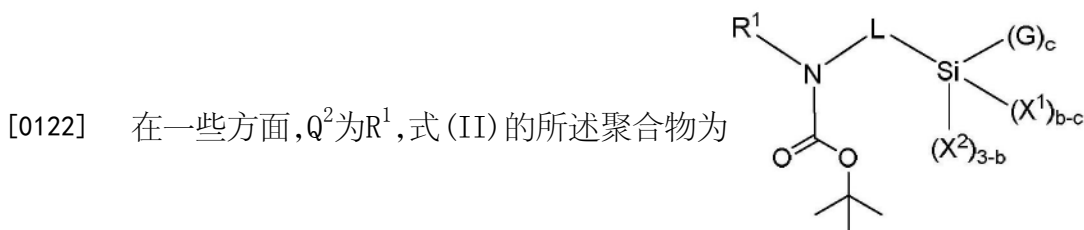
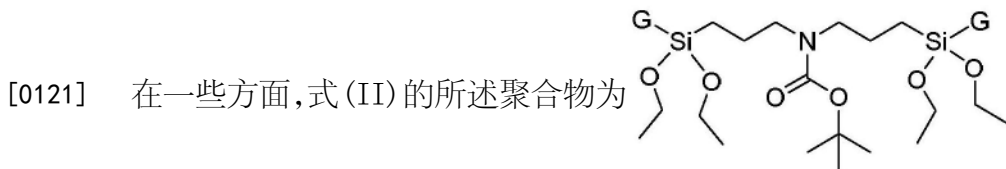
[0116] 在一些方面, 每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面, 每个R¹为乙基基团。

[0117] 在一些方面, c为1。

[0118] 在一些方面, b为3。

[0119] 在一些方面, e为1。

[0120] 在一些方面, d为3。



[0123] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

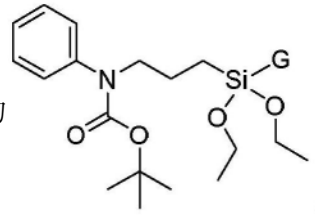
[0124] 在一些方面,每个 X^1 为 $-\text{OR}^1$ 。

[0125] 在一些方面,每个 R^1 独立地为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团,或具有6至12个碳原子的任选地取代的芳基基团。在一些方面, R^1 为乙基基团。在一些方面, R^1 为甲基基团。在一些方面, R^1 为苯基基团。

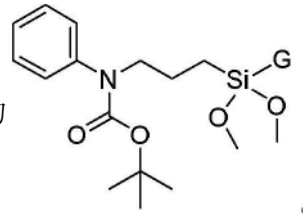
[0126] 在一些方面,c为1。

[0127] 在一些方面,b为3。

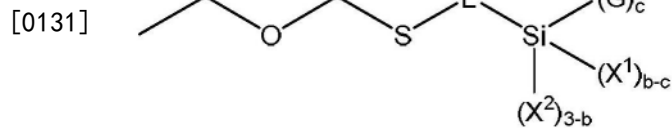
[0128] 在一些方面,式(II)的所述聚合物为



[0129] 在一些方面,式(II)的所述聚合物为



[0130] 在一些方面,M为硫,a为0,且式(II)的所述聚合物为



[0132] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

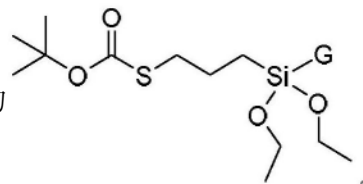
[0133] 在一些方面,每个 X^1 为 $-\text{OR}^1$ 。

[0134] 在一些方面,每个 R^1 为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个 R^1 为乙基基团。

[0135] 在一些方面,c为1。

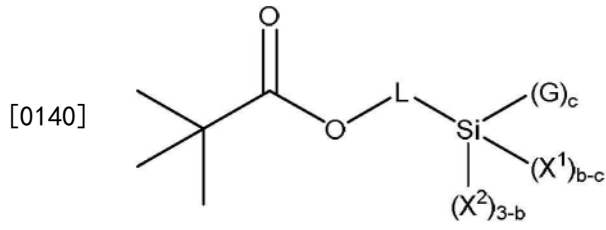
[0136] 在一些方面,b为3。

[0137] 在一些方面,式(II)的所述聚合物为



[0138] 在一些方面,Y为

[0139] 在一些方面,M为氧,a为0,且式(II)的所述聚合物为



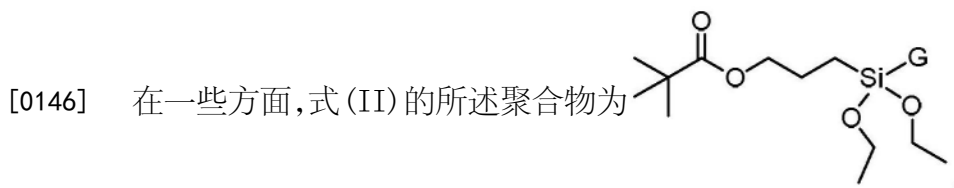
[0141] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为-CH₂CH₂CH₂-。

[0142] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

[0143] 在一些方面,每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个R¹为乙基基团。

[0144] 在一些方面,c为1。

[0145] 在一些方面,b为3。



[0147] 本公开内容还涉及具有式(III) 的聚合物,其中:

[0148] M、每个L、每个X¹、每个X²、每个R¹、a、b、和d为如式(I)中所描述的。

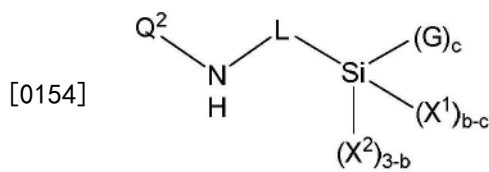
[0149] Q²为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}或R¹;

[0150] G为具有通过C-C单键、C-C双键或C-C单键和C-C双键的组合共价地键合在一起的碳原子骨架的聚合物片段;

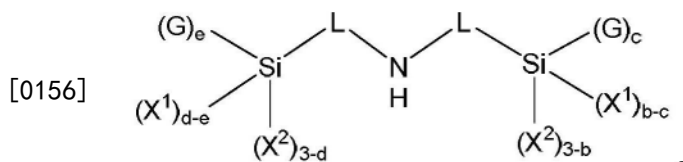
[0151] c为1、2、或3,条件是c等于或小于b;以及

[0152] e为0、1、2、或3,条件是e等于或小于d。

[0153] 在一些方面,M为氮,a为1,且式(III)的所述聚合物为



[0155] 在一些方面,Q²为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d},且式(III)的所述聚合物为



[0157] 在一些方面,每个L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,每个L为-CH₂CH₂CH₂-。

[0158] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

[0159] 在一些方面,每个 R^1 为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个 R^1 为乙基基团。

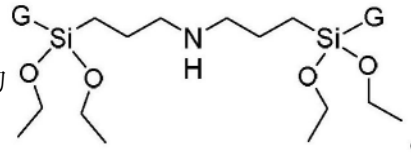
[0160] 在一些方面,c为1。

[0161] 在一些方面,b为3。

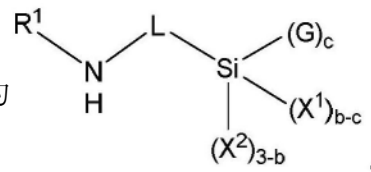
[0162] 在一些方面,e为1。

[0163] 在一些方面,d为3。

[0164] 在一些方面,式(III)的所述聚合物为



[0165] 在一些方面, Q^2 为 R^1 ,且式(III)的所述聚合物为



[0166] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

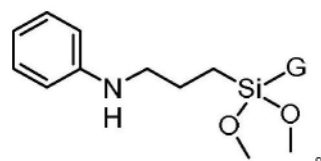
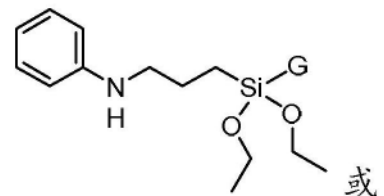
[0167] 在一些方面,每个 X^1 为 $-\text{OR}^1$ 。

[0168] 在一些方面,每个 R^1 独立地为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团,或具有6至12个碳原子的任选地取代的芳基基团。在一些方面, R^1 为乙基基团。在一些方面, R^1 为甲基基团。在一些方面, R^1 为苯基基团。

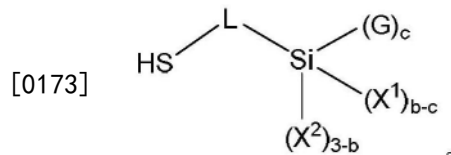
[0169] 在一些方面,c为1。

[0170] 在一些方面,b为3。

[0171] 在一些方面,式(III)的所述聚合物为



[0172] 在一些方面,M为硫,a为0,且式(III)的所述聚合物为



[0174] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0175] 在一些方面,每个 X^1 为 $-\text{OR}^1$ 。

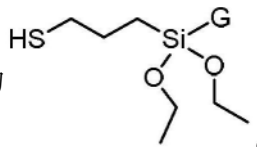
[0176] 在一些方面,每个 R^1 为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方

面,每个R¹为乙基基团。

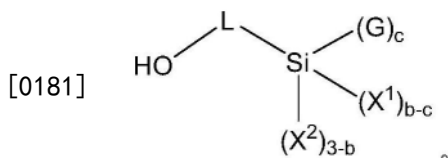
[0177] 在一些方面,c为1。

[0178] 在一些方面,b为3。

[0179] 在一些方面,式(III)的所述聚合物为



[0180] 在一些方面,M为氧,a为0,且式(III)的所述聚合物为



[0182] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为-CH₂CH₂CH₂-。

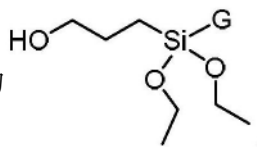
[0183] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

[0184] 在一些方面,每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个R¹为乙基基团。

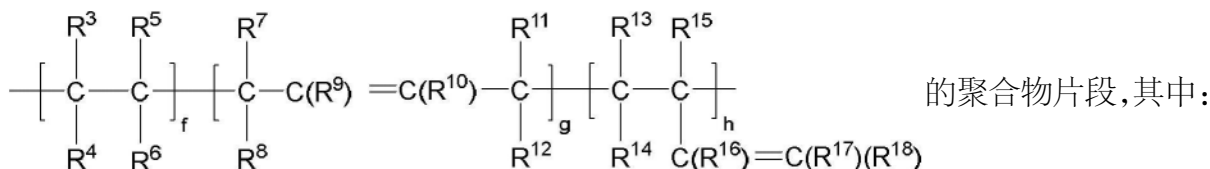
[0185] 在一些方面,c为1。

[0186] 在一些方面,b为3。

[0187] 在一些方面,式(III)的所述聚合物为



[0188] 在一些方面,G为式(IV)



[0189] 每个R³、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸独立地为具有1至20个碳原子的烷基基团、或氢;

[0190] 每个R⁶独立地选自:氢、具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的烷基基团、具有2至20个碳原子的烯基基团、具有3至14个碳原子的环烷基基团、具有4至14个碳原子的环烯基基团、具有6至16个碳原子的芳基基团、和具有7至20个碳原子的芳烷基基团;以及

[0191] f、g和h为整数,其中f等于或大于0,g等于或大于0,且h等于或大于0,条件是f、g和h的和等于或大于1。

[0192] 在一些方面,f为0至10,000。在一些方面,f为1至5,000。在一些方面,f为100至2,500。

[0193] 在一些方面,g为0至10,000。在一些方面,g为0至5,000。在一些方面,g为100至2,500。

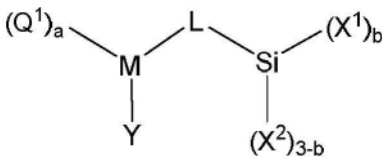
[0194] 在一些方面, h为0至10,000。在一些方面, h为0至5,000。在一些方面, h为100至2,500。

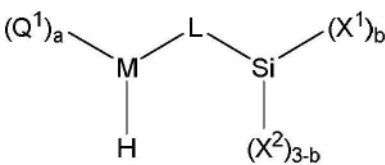
[0195] 在一些方面, f、g和h的和为100至5,000。

[0196] 在一些方面, 每个R³、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸为氢。

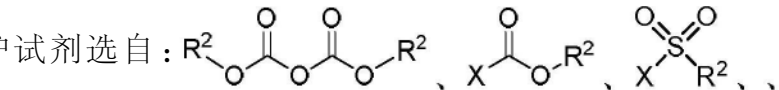
[0197] 在一些方面, 每个R⁶为具有6至16个碳原子的芳基基团。在一些方面, 每个R⁶为苯基基团。

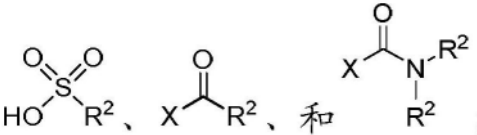
[0198] 在一些方面, 所述聚合物片段G为苯乙烯丁二烯聚合物。

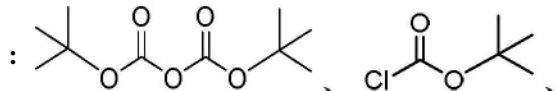
[0199] 本公开内容提供制备式 (I)  的硅烷化合物的方法, 所

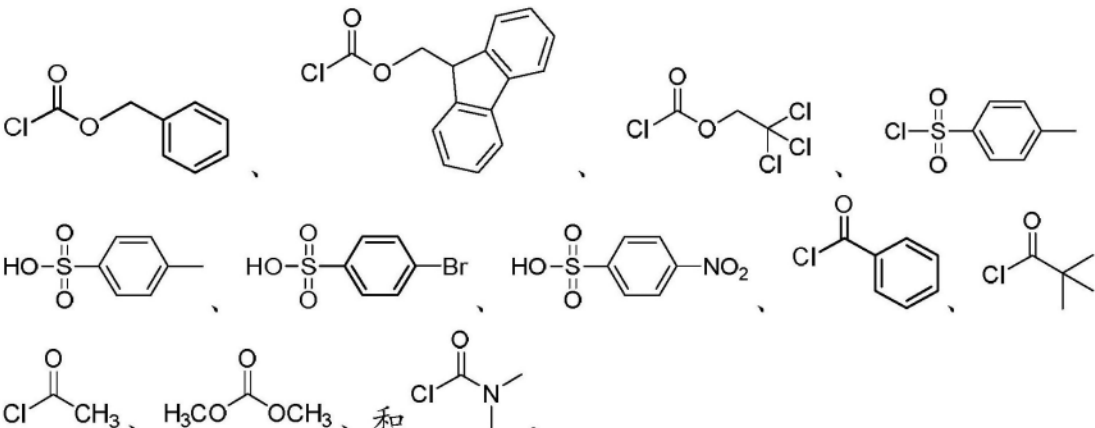
述方法包括将式 (V)  的化合物与保护试剂反应; 其中M、Y、Q¹、每

个L、每个X¹、每个X²、每个R¹、a、b和d为如式 (I) 中所描述的。

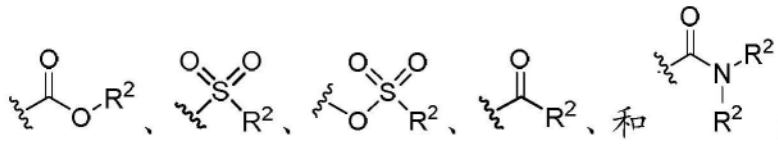
[0200] 在一些方面, 所述保护试剂选自: 、

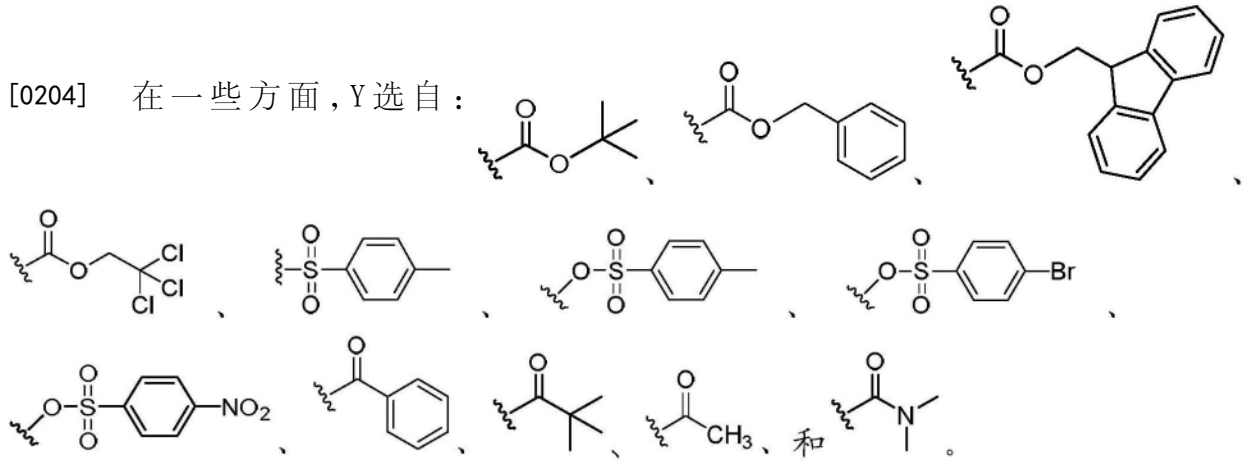
 并且进一步地, 其中X为卤素或OR²; 并且每个R²为如上所描述的。

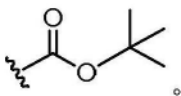
[0201] 在一些方面, 所述保护试剂选自: 、

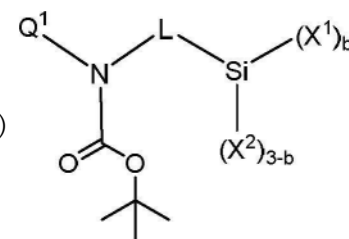
、

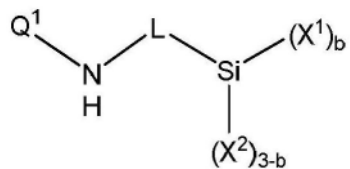
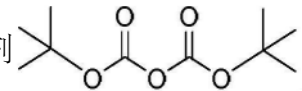
[0202] 在一些方面, 所述保护试剂为 、或 。

[0203] 在一些方面, Y选自:  并且进一步其中每个R²为如上所描述的。

[0204] 在一些方面, Y选自: 

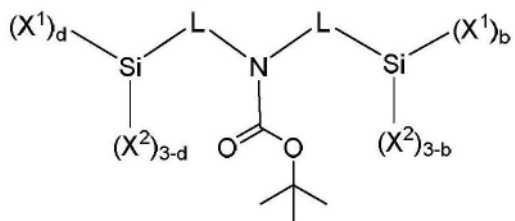
[0205] 在一些方面, Y为 。

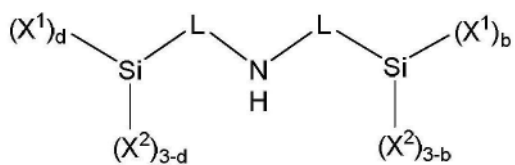
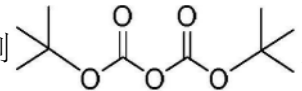
[0206] 在一些方面, M为氮, a为1, 且式(I)  的所述硅烷化合物是

通过将式(V)  的所述化合物与保护试剂  反应

而制备的。

[0207] 在一些方面, Q¹为 -L-Si-(X¹)_d(X²)_{3-d}, 且式(I)

 的所述硅烷化合物是通过将式(V)

 的所述化合物与保护试剂  反应

而制备的。

[0208] 在一些方面, 每个L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方

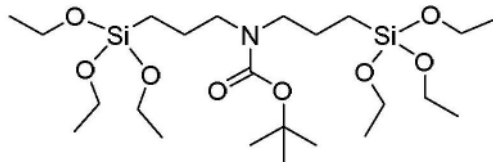
面,每个L为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

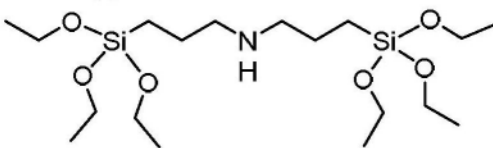
[0209] 在一些方面,每个 X^1 为 $-\text{OR}^1$ 。

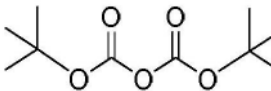
[0210] 在一些方面,每个 R^1 为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个 R^1 为乙基基团。

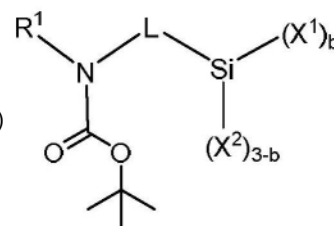
[0211] 在一些方面,b为3。

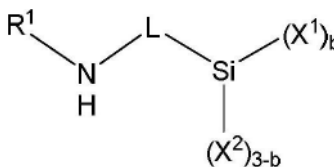
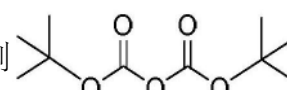
[0212] 在一些方面,d为3。

[0213] 在一些方面,式(I)  的所述硅烷化合物是通过

将式(V)  的所述化合物与保护试剂

 反应而制备的。

[0214] 在一些方面, Q^1 为 R^1 ,且式(I)  的所述硅烷化合物是通过将

式(V)  的所述化合物与保护试剂  反应而制备

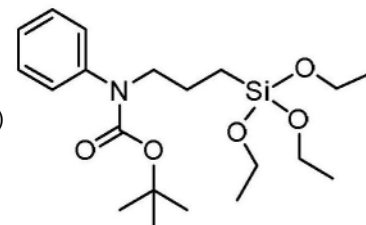
的。

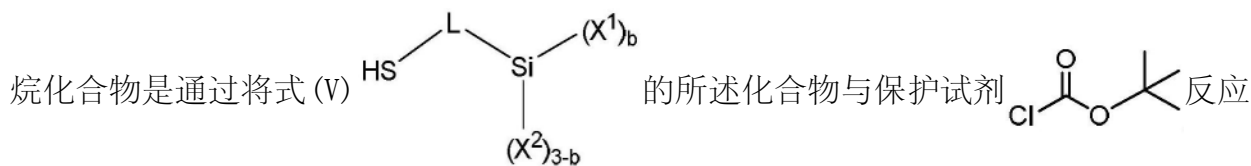
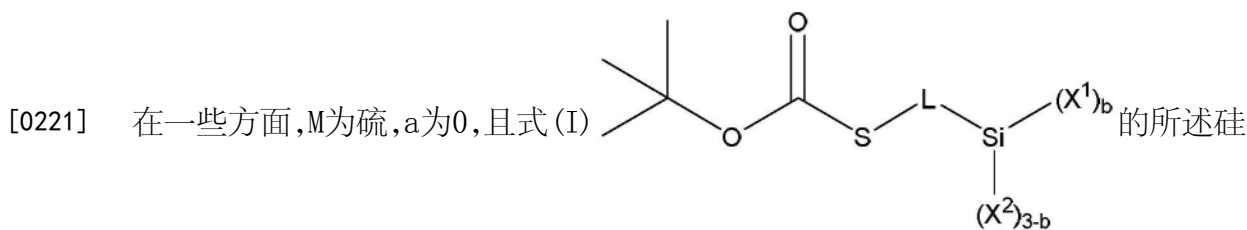
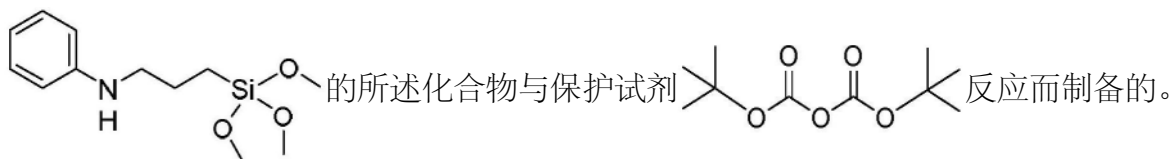
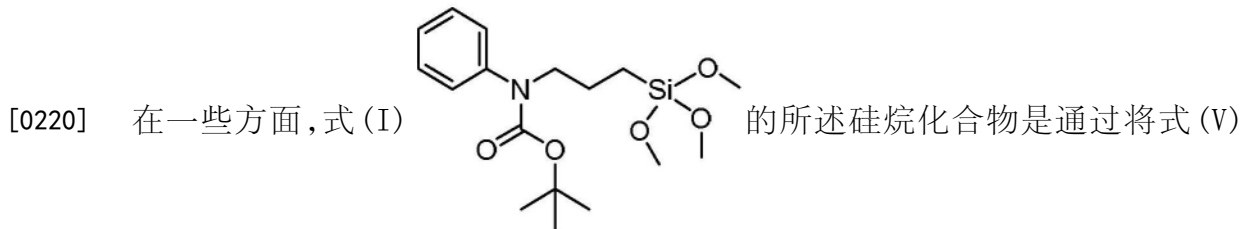
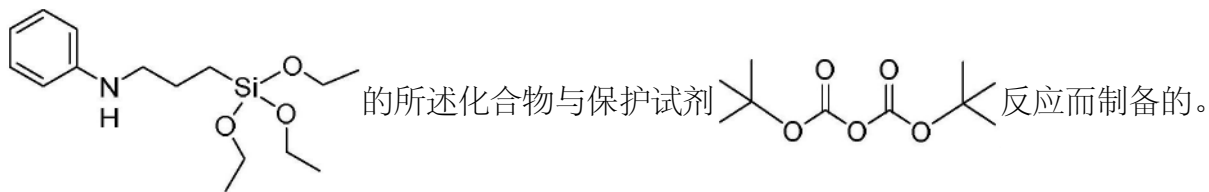
[0215] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0216] 在一些方面,每个 X^1 为 $-\text{OR}^1$ 。

[0217] 在一些方面,每个 R^1 独立地为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团,或具有6至12个碳原子的任选地取代的芳基基团。在一些方面, R^1 为乙基基团。在一些方面, R^1 为甲基基团。在一些方面, R^1 为苯基基团。

[0218] 在一些方面,b为3。

[0219] 在一些方面,式(I)  的所述硅烷化合物是通过将式(V)



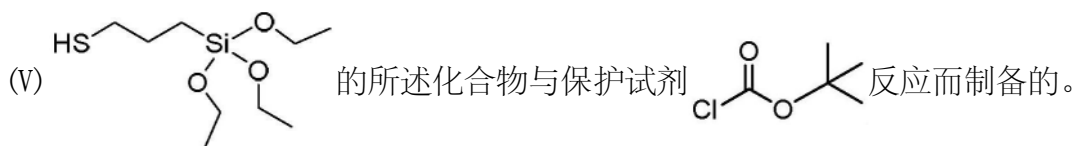
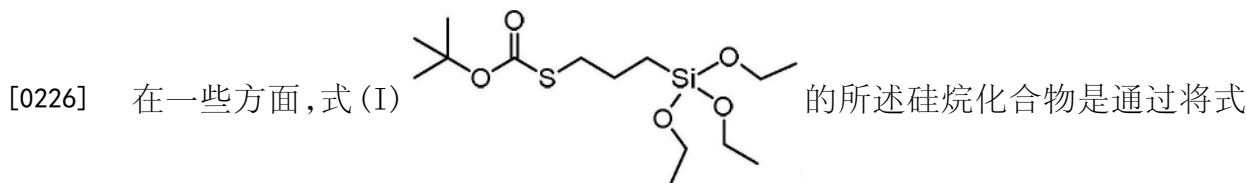
而制备的。

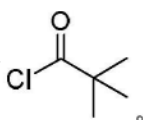
[0222] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为-CH₂CH₂CH₂-。

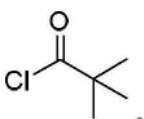
[0223] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

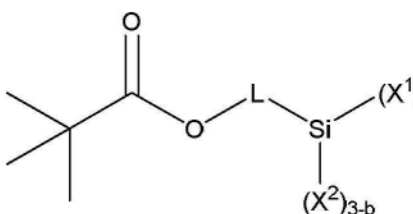
[0224] 在一些方面,每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个R¹为乙基基团。

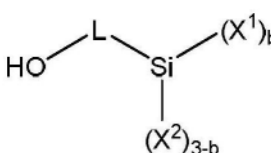
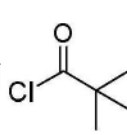
[0225] 在一些方面,b为3。



[0227] 在一些方面,所述保护试剂为 。

[0228] 在一些方面,Y为 。

[0229] 在一些方面,M为氧,a为0,且式(I)  的所述硅烷化

合物是通过将式(V)  的所述化合物与保护试剂  反应而制备

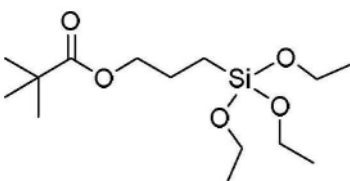
的。

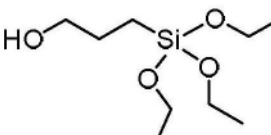
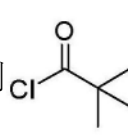
[0230] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为-CH₂CH₂CH₂-。

[0231] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

[0232] 在一些方面,每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个R¹为乙基基团。

[0233] 在一些方面,b为3。

[0234] 在一些方面,式(I)  的所述硅烷化合物是通过将式(V)

 的所述化合物与保护试剂  反应而制备的。

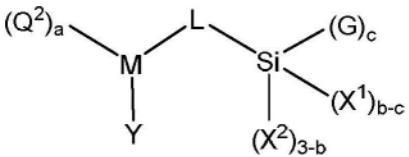
[0235] 在一些方面,所述反应在有碱、热、或放热条件的存在下发生的。

[0236] 在一些方面,所述碱选自:4-二甲基氨基吡啶、吡啶、碳酸钠、碳酸氢钠、N,N-二异丙基乙胺、和氧化镁。在一些方面,所述碱为4-二甲基氨基吡啶。在一些方面,所述碱为碳酸钠。在一些方面,所述碱为N,N-二异丙基乙胺。

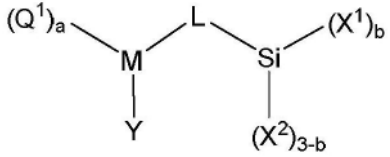
[0237] 在一些方面,所述反应在热的存在下发生。

[0238] 在一些方面,所述反应在放热条件下发生。

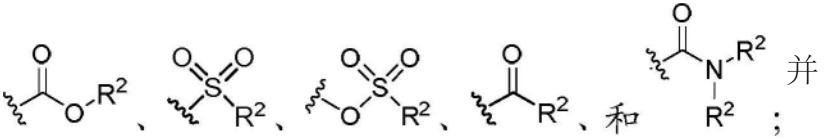
[0239] 在一些方面,式(V)的化合物对保护试剂的摩尔比率为约1:1至约1:1.5。在一些方面,式(V)的化合物对保护试剂的摩尔比率为约1:1至约1:1.3。在一些方面,式(V)的化合物对保护试剂的摩尔比率为约1:1。

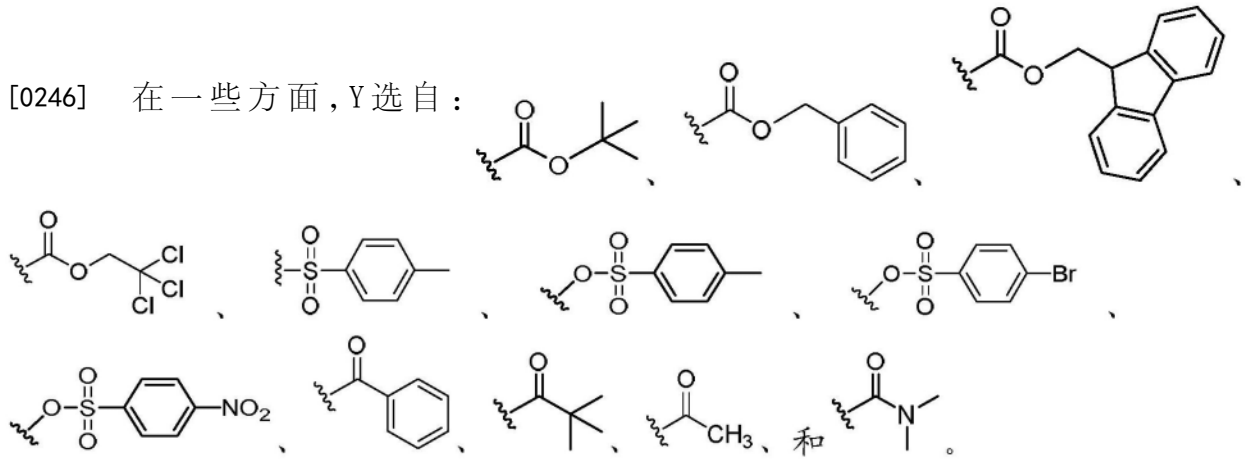
[0240] 本公开内容还提供制备式 (II)  的聚合物的方法, 所

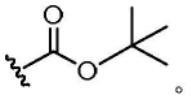
述方法包括将C-C不饱和碳原子单体的链与阴离子引发剂反应以形成聚合物片段G; 以及将

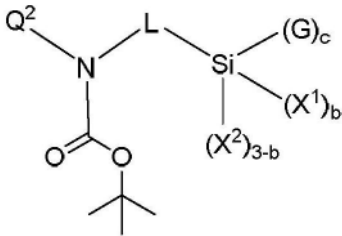
所述聚合物片段G与式 (I)  的硅烷化合物反应; 其中:

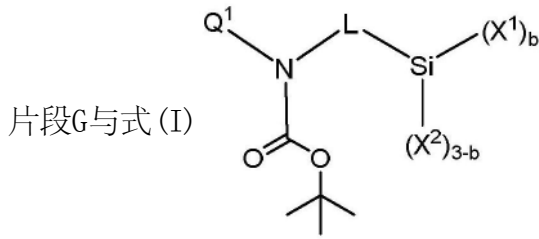
- [0241] M、Y、Q¹、每个L、每个X¹、每个X²、每个R¹、a、b和d为如式 (I) 中所描述的。
- [0242] Q²为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}或R¹; 条件是, 如果Q¹为-L-Si-(X¹)_d(X²)_{3-d}, 则Q²为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}; 以及如果Q¹为R¹, 则Q²为R¹;
- [0243] c为1、2或3, 条件是c等于或小于b; 以及
- [0244] e为0、1、2或3, 条件是e等于或小于d。

[0245] 在一些方面, Y选自:  并且进一步地其中每个R²为如上所描述的。

[0246] 在一些方面, Y选自: 

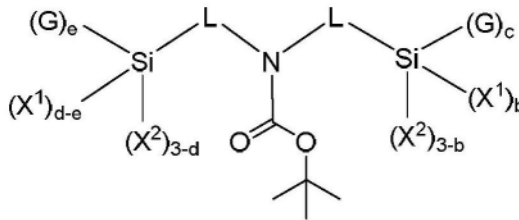
[0247] 在一些方面, Y为 .

[0248] 在一些方面, 式 (II)  的所述聚合物是通过将所述聚合物

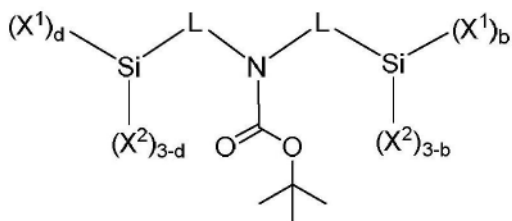


的所述硅烷化合物反应而制备的。

[0249] 在一些方面, Q^2 为 $-L-Si-(G)_e(X^1)_{d-e}(X^2)_{3-d}$, Q^1 为 $-L-Si-(X^1)_d(X^2)_{3-d}$, 且式(II)



的所述聚合物是通过将所述聚合物片段G与式(I)



的所述硅烷化合物反应而制备的。

[0250] 在一些方面, 每个L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面, 每个L为 $-CH_2CH_2CH_2-$ 。

[0251] 在一些方面, 每个 X^1 为 $-OR^1$ 。

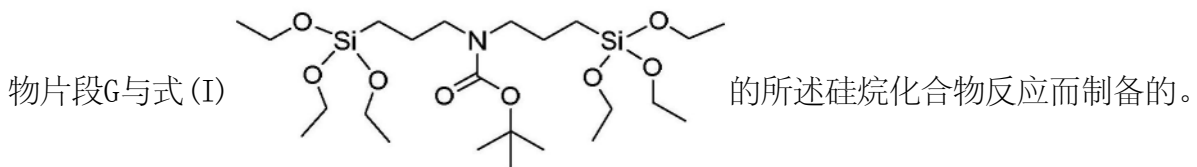
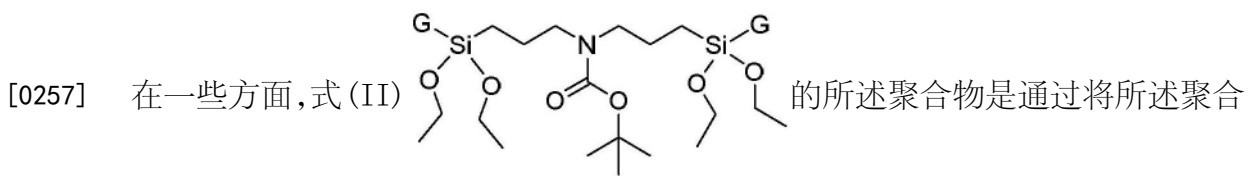
[0252] 在一些方面, 每个 R^1 为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面, 每个 R^1 为乙基基团。

[0253] 在一些方面, c为1。

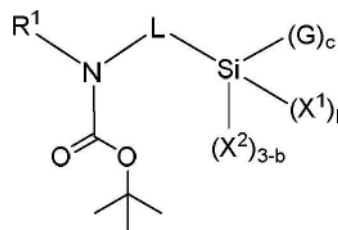
[0254] 在一些方面, b为3。

[0255] 在一些方面, e为1。

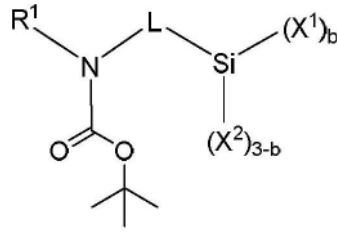
[0256] 在一些方面, d为3。



[0258] 在一些方面, Q^2 为 R^1 , Q^1 为 R^1 , 且式(II)



通过将所述聚合物片段G与式(I)的所述硅烷化合物反应而制备的。



的。

[0259] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为-CH₂CH₂CH₂-。

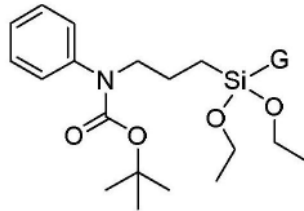
[0260] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

[0261] 在一些方面,每个R¹独立地为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团,或具有6至12个碳原子的任选地取代的芳基基团。在一些方面,R¹为乙基基团。在一些方面,R¹为甲基基团。在一些方面,R¹为苯基基团。

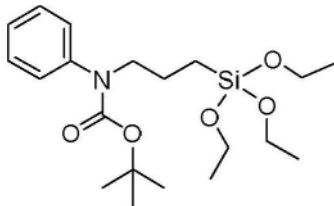
[0262] 在一些方面,c为1。

[0263] 在一些方面,b为3。

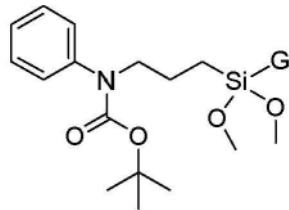
[0264] 在一些方面,式(II)的所述聚合物是通过将所述聚合物片段G与式(I)的所述硅烷化合物反应而制备的。



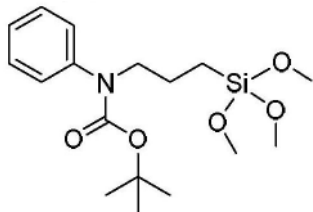
的所述硅烷化合物反应而制备的。



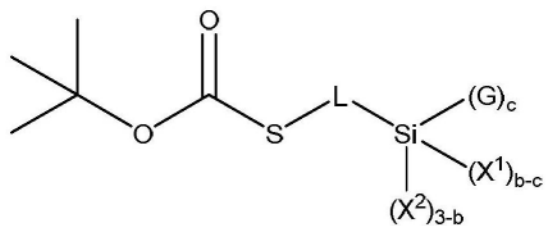
[0265] 在一些方面,式(II)的所述聚合物是通过将所述聚合物片段G与式(I)的所述硅烷化合物反应而制备的。

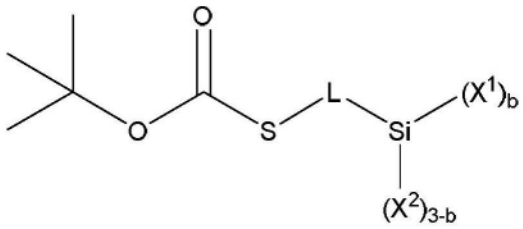


的所述硅烷化合物反应而制备的。



[0266] 在一些方面,M为硫,a为0,且式(II)的所述



述聚合物是通过将所述聚合物片段G与式 (I)  的所述

硅烷化合物反应而制备的。

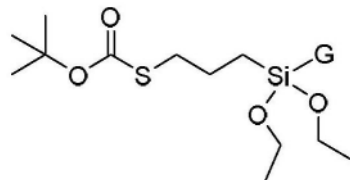
[0267] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为-CH₂CH₂CH₂-。

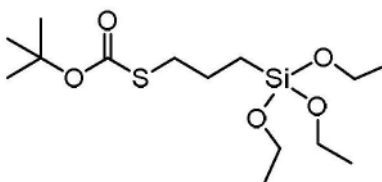
[0268] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

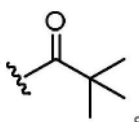
[0269] 在一些方面,每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个R¹为乙基基团。

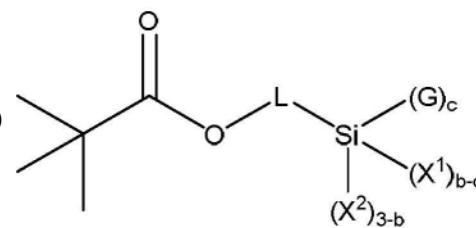
[0270] 在一些方面,c为1。

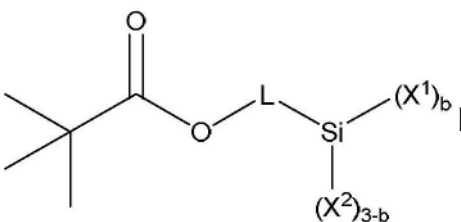
[0271] 在一些方面,b为3。

[0272] 在一些方面,式 (II)  的所述聚合物是通过将所述聚合物

片段G与式 (I)  的所述硅烷化合物反应而制备的。

[0273] 在一些方面,Y为 。

[0274] 在一些方面,M为氧,a为0,且式 (II)  的所述聚

合物是通过将所述聚合物片段G与式 (I)  的所述硅烷化合

物反应而制备的。

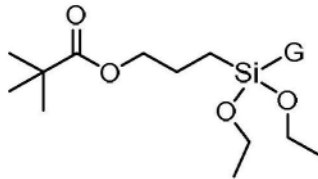
[0275] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为-CH₂CH₂CH₂-。

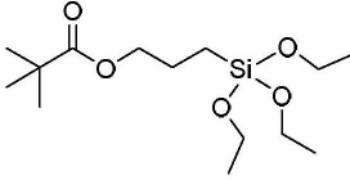
[0276] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

[0277] 在一些方面,每个 R^1 为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个 R^1 为乙基基团。

[0278] 在一些方面,c为1。

[0279] 在一些方面,b为3。

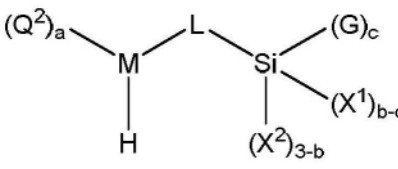
[0280] 在一些方面,式(II)  的所述聚合物是通过将所述聚合物片

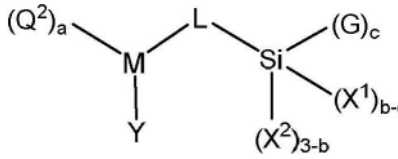
段G与式(I)  的所述硅烷化合物反应而制备的。

[0281] 在一些方面,所述阴离子引发剂为正丁基锂。

[0282] 在一些方面,所述阴离子引发剂与所述单体之间的比率为:约1:1至约1:10,000、约1:10至约1:9,000、约1:50至约1:8,000、约1:100至约1:7,000、约1:200至约1:6,000、约1:300至约1:5,000、约1:400至约1:4,000、约1:500至约1:3,000、约1:600至约1:2,000、约1:700至约1:1,000、以及约1:800至约1:900。

[0283] 在一些方面,所述阴离子引发剂与式(I)的所述硅烷化合物之间的比率为:约10:1至约1:1、约9:1至约1:1、约8:1至约1:1、约6:1至约1:1、约5:1至约1:1、约4:1至约1:1、以及约3:1至约1:1。在一些方面,所述阴离子引发剂与式(I)的所述硅烷化合物之间的比率为约2:1。在一些方面,所述阴离子引发剂与式(I)的所述硅烷化合物的比率为约1:1。

[0284] 本公开内容进一步提供制备式(III)  的聚合物的方

法,所述方法包括将式(II)  的聚合物在合适的条件下反应,

其中:

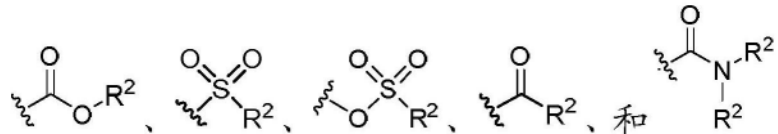
[0285] M、Y、每个L、每个 X^1 、每个 X^2 、每个 R^1 、a、b、和d为如式(I)中所描述的。

[0286] Q^2 为-L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}或 R^1 ;

[0287] G为具有通过C-C单键、C-C双键或C-C单键和C-C双键的组合共价地键合在一起的碳原子骨架的聚合物片段;

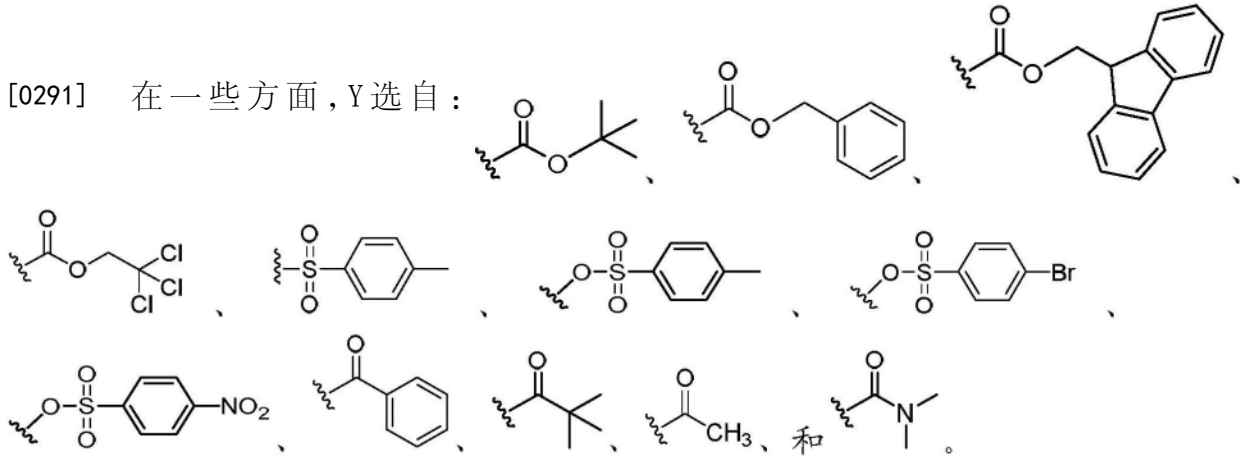
[0288] c为1、2、或3,条件是c等于或小于b;以及

[0289] e为0、1、2、或3,条件是e等于或小于d。

[0290] 在一些方面,Y选自:  并

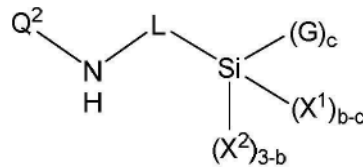
且进一步地其中每个R²为如上所描述的。

[0291] 在一些方面, Y选自:



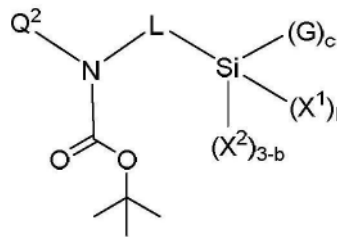
[0292] 在一些方面, Y为

[0293] 在一些方面, M为氮, a为1, 且式 (III)



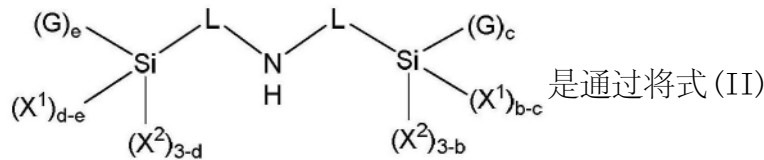
的所述聚合物是

通过将式 (II)



的所述聚合物在合适的条件下反应而制备的。

[0294] 在一些方面, Q²为 -L-Si-(G)_e(X¹)_{d-e}(X²)_{3-d}, 且式 (III) 的所述聚合物



是通过将式 (II) 的所述聚合物在合适的条件下反应而制备的。

[0295] 在一些方面, 每个L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面, 每个L为 -CH₂CH₂CH₂-。

[0296] 在一些方面, 每个X¹为 -OR¹。

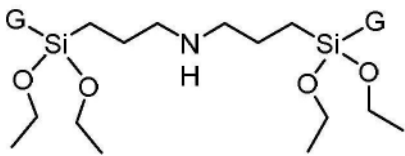
[0297] 在一些方面, 每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面, 每个R¹为乙基基团。

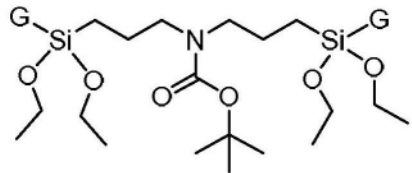
[0298] 在一些方面, c为1。

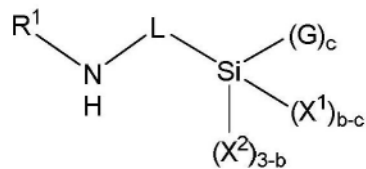
[0299] 在一些方面, b为3。

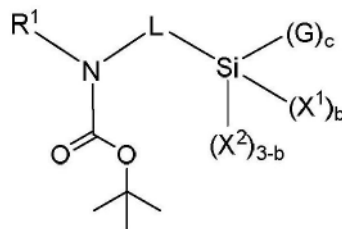
[0300] 在一些方面,e为1。

[0301] 在一些方面,d为3。

[0302] 在一些方面,式(III)  的所述聚合物是通过将式(II)

 的所述聚合物在合适的条件下反应而制备的。

[0303] 在一些方面, Q^2 为 R^1 ,且式(III)  的所述聚合物是通过将

式(II)  的所述聚合物在合适的条件下反应而制备的。

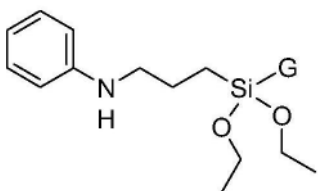
[0304] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为-CH₂CH₂CH₂-。

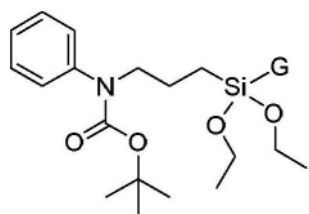
[0305] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

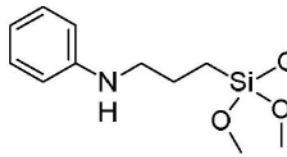
[0306] 在一些方面,每个R¹独立地为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团,或具有6至12个碳原子的任选地取代的芳基基团。在一些方面,R¹为乙基。在一些方面,R¹为甲基基团。在一些方面,R¹为苯基基团。

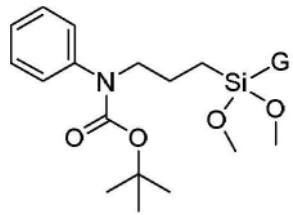
[0307] 在一些方面,c为1。

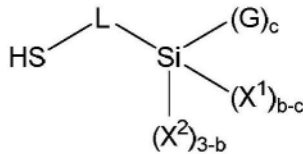
[0308] 在一些方面,b为3。

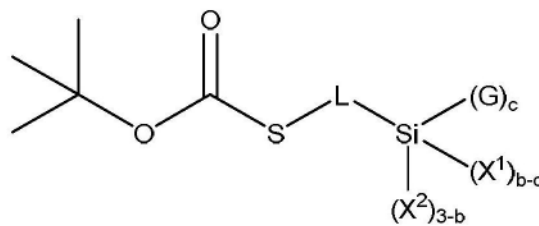
[0309] 在一些方面,式(III)  的所述聚合物是通过将式(II)

 的所述聚合物在合适的条件下反应而制备的。

[0310] 在一些方面,式(III)  的所述聚合物是通过将式(II)

 的所述聚合物在合适的条件下反应而制备的。

[0311] 在一些方面,M为硫,a为0,且式(III)  的所述聚合物是通过

将式(II)  的所述聚合物在合适的条件下反应而制

备的。

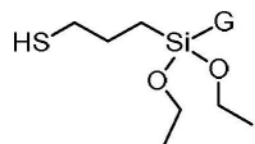
[0312] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面,L为-CH₂CH₂CH₂-。

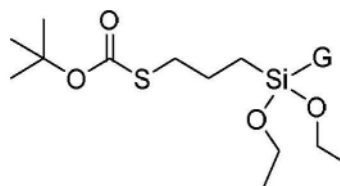
[0313] 在一些方面,每个X¹为-OR¹。

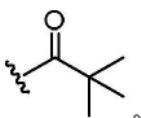
[0314] 在一些方面,每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面,每个R¹为乙基基团。

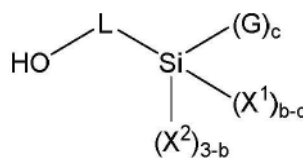
[0315] 在一些方面,c为1。

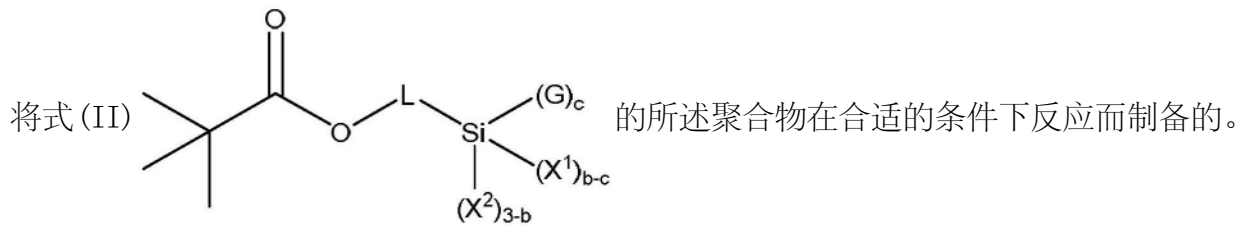
[0316] 在一些方面,b为3。

[0317] 在一些方面,式(III)  的所述聚合物是通过将式(II)

 的所述聚合物在合适的条件下反应而制备的。

[0318] 在一些方面,Y为 。

[0319] 在一些方面,M为氧,a为0,且式(III)  的所述聚合物是通过



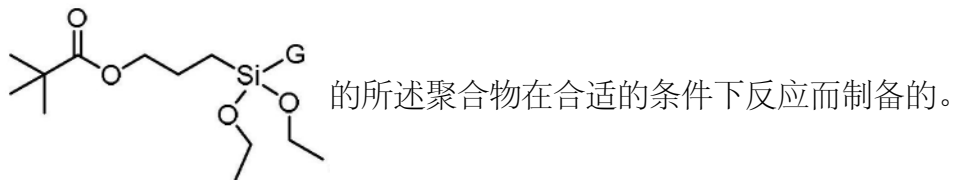
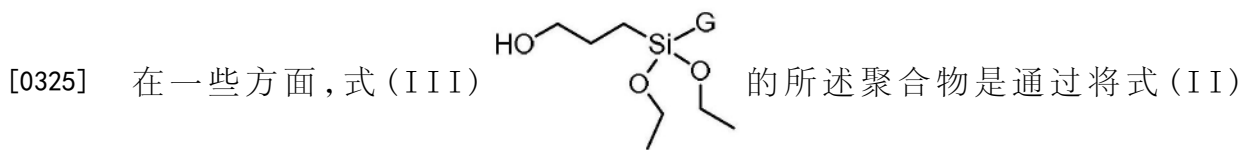
[0320] 在一些方面, L为具有1至20个碳原子的任选地取代的亚烷基基团。在一些方面, L为-CH₂CH₂CH₂-。

[0321] 在一些方面, 每个X¹为-OR¹。

[0322] 在一些方面, 每个R¹为具有1至20个碳原子的任选地取代的烷基基团。在一些方面, 每个R¹为乙基基团。

[0323] 在一些方面, c为1。

[0324] 在一些方面, b为3。



[0326] 在一些方面, 所述反应在碱、酸、热、或自由基的存在下发生。在一些方面, 所述反应在碱的存在下发生。在一些方面, 所述碱选自氢氧化钠、甲醇钠、乙醇钠、碳酸钾、叔丁醇钾、氧化铝、二异丁基氢化铝、甲基锂、氢氧化锂、甲醇锂、乙醇锂、四丁基氢氧化铵、甲胺、和乙基氯化镁。在一些方面, 反应在酸的存在下发生。在一些方面, 所述酸选自硬脂酸、盐酸、氢溴酸、和三氟乙酸。在一些方面, 所述酸为盐酸。在一些方面, 所述酸为三氟乙酸。在一些方面, 所述酸为硬脂酸。在一些方面, 所述反应在热的存在下发生。在一些方面, 所述反应在自由基的存在下发生。在一些方面, 所述自由基为有机或无机自由基物类。

[0327] 在一些方面, 所述聚合物片段G为如上所描述的。

[0328] 本公开内容涉及包含如上所描述的一种或多种聚合物的组合物。

[0329] 本公开进一步涉及包含一种或多种通过如上所描述的方法制备的聚合物的组合物。

[0330] 本公开内容提供包含如上所描述的组合物的橡胶组合物。

[0331] 本公开内容进一步提供橡胶组合物, 其包含:

[0332] (i) 约100份的橡胶, 其中橡胶的重量为以下各自的重量之和: (a) 含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物; (b) 不含有官能团的基于二烯的聚合物; 和 (c) 含有至少一个为式II和/或式III的官能团的基于二烯的聚合物;

[0333] (iii) 每100份橡胶 (i) 约5至约140重量份的二氧化硅;

[0334] (iv) 每100份橡胶 (i) 约0.1至约10重量份的至少一种加工助剂; 以及

[0335] (v) 每100份橡胶 (i) 约0.1至约20重量份的硫化包, 所述硫化包包含至少一种含硫

的硫化剂和至少一种促进剂。

[0336] 在一些方面,所述基于二烯的聚合物为含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物、不含官能团的基于二烯的聚合物、或其组合。

[0337] 在一些方面,所述基于二烯的聚合物为天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、顺式1,4-聚异戊二烯、顺式1,4-聚丁二烯、反式1,4-聚丁二烯、1,2-聚丁二烯、或其组合。

[0338] 在一些方面,所述加工助剂为:2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、辛基三乙氧基硅烷、三乙氧基硅烷化的烃、硬脂酸锌、硬脂酸、脂肪酸的锌皂、石蜡、微晶蜡、石蜡加工油、环烷加工油、芳香加工油、或其组合。

[0339] 在一些方面,所述硫化剂中的硫选自元素硫、供硫的化合物、及其组合。

[0340] 在一些方面,所述促进剂选自苯并噻唑、胍衍生物、硫代氨基甲酸酯、及其组合。

[0341] 在一些方面,所述促进剂选自:巯基苯并噻唑、苯并噻唑二硫化物、二苯基胍、二硫代氨基甲酸酯、烷基苯酚二硫化物、丁基黄原酸锌、N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧基二亚乙基苯并噻唑-2-次磺酰胺、N,N-二苯基硫脲、二硫代氨基甲酰次磺酰胺、N,N-二异丙基苯并噻唑-2-次磺酰胺、2-巯基甲苯咪唑锌、二硫代双(N-甲基哌嗪)、二硫代双(N-β-羟基乙基哌嗪)、二硫代双(二苄基胺)、及其组合。

[0342] 在一些方面,所述橡胶组合物进一步包含至少一种填料。在一些方面,所述填料选自:二氧化钛、氧化铝、铝硅酸盐、硅质材料、炭黑、乙炔黑、碳酸钙、硫酸钡、及其组合。

[0343] 在一些方面,所述橡胶组合物进一步包含至少一种加工油。在一些方面,所述加工油为经处理的馏出芳烃提取(TDAE)油。

[0344] 在一些方面,所述橡胶组合物进一步包含至少一种活化剂。在一些方面,所述活化剂为氧化锌或硬脂酸。

[0345] 在一些方面,所述橡胶组合物进一步包含至少一种抗降解剂。在一些方面,所述抗降解剂为N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺。在一些方面,所述抗降解剂为2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物或微晶蜡。

[0346] 本公开内容进一步提供包含如上所描述的橡胶组合物的制造的制品。在一些方面,制造的所述制品包括但不限于轮胎、传送带、发动机支架、鞋底、管道、手套、挡风玻璃刮水器、刹车片、橡皮擦、橡皮筋、手把、滚筒(brayer)、阻燃剂、和抛光垫。

[0347] 实施例

[0348] 现已总体上描述本发明,通过参考以下实施例将理解本发明,除非另有说明,否则在本文中提供的这些实施例仅用于说明的目的而并不意图为限制性的。

[0349] 实施例1

[0350] 氨基硅烷1的制备

[0351] 三颈圆底烧瓶装备有磁力搅拌器、温度探头、加料漏斗、和氮气入口。将二碳酸二叔丁酯(75.05g,0.34摩尔)添加到三颈圆底烧瓶中。然后在氮气保护下在环境温度下开始,在30分钟的期间内将双(3-三乙氧基硅丙基)胺(121.8g,0.29摩尔)经由加料漏斗添加至烧瓶。将反应产物汽提并随后通过Kugelrohr装置在0.02mmHg和140-158°C温度下蒸馏。收取102.44克具有97.36%的GC纯度的氨基硅烷1,并通过¹H NMR表征。¹H NMR(CDC1₃,600MHz):δ H 3.83-3.77(12H),3.23-3.11(4H),1.79-1.66(4H),1.44(9H),1.30-1.17(18H),0.65-0.55(4H)。

[0352] 实施例2

[0353] 氨基硅烷2的制备

[0354] 三颈圆底烧瓶装备有磁力搅拌器、温度探头、加料漏斗、和氮气入口。将二碳酸二叔丁酯(135.2g,0.62摩尔)和乙腈(111.8g)添加到烧瓶中。然后将N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(123.4g,0.48摩尔)添加到烧瓶中。随后在环境温度下将4-二甲基氨基吡啶(0.1g)添加至混合物。将反应产物汽提并随后通过Kugelrohr装置在0.02mmHg和117.8°C温度下蒸馏。收取131.07克具有95.6%的GC纯度的氨基硅烷2,并通过¹H NMR表征。¹H NMR(CDCl₃,600MHz): δ H 7.38-7.30(2H),7.22-7.16(3H),3.62-3.59(2H),3.60-3.57(9H),1.77-1.64(2H),1.43(9H),0.61-.059(2H)。

[0355] 实施例3

[0356] 氨基硅烷3的制备

[0357] 三颈圆底烧瓶装备有磁力搅拌器、温度探头、加料漏斗、和氮气入口。将二碳酸二叔丁酯(50.7g,0.23摩尔)和乙腈(49.4g)添加到烧瓶中。然后将N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷(60.2g,0.20摩尔)添加到烧瓶中。随后在环境温度下将4-二甲基氨基吡啶(0.1g)添加至混合物。将反应产物汽提并随后通过Kugelrohr装置在0.02mmHg和115-125°C温度下蒸馏。收取66.82克具有91.5%的GC纯度的氨基硅烷3,并通过¹H NMR表征。(CDCl₃,600MHz): δ H 7.38-7.30(2H),7.22-7.16(3H),3.83-3.77(6H),3.62-3.59(2H),1.77-1.66(2H),1.43(9H),1.30-1.18(9H),0.61-0.57(2H)。

[0358] 实施例4

[0359] 硫代硅烷1的制备

[0360] 三颈圆底烧瓶装备有磁力搅拌器、温度探头、加料漏斗、和氮气入口。将二碳酸二叔丁酯(0.23摩尔)和乙腈(50.0g)添加到烧瓶中。然后将(3-巯基丙基)三乙氧基硅烷(0.20摩尔)添加到烧瓶中。随后在环境温度下将碳酸钠(0.1g)添加至混合物。将反应混合物在1小时内加热至28°C(heated to 28°C over 1hr)。通过在50-55°C下、在0.5mmHg下蒸馏出过量的二碳酸二叔丁酯并在90°C下、在0.5mmHg下蒸馏出硫代硅烷1而将反应产物纯化。收取硫代硅烷1,并通过¹H NMR、²⁹Si NMR表征。

[0361] ¹H NMR(CDCl₃,400MHz): δ H 3.76-3.69(6H,q),3.57-3.55(2H,t),1.70-1.65(2H,q),1.50(9H,s),1.10-1.05(9H,t),0.702-0.65(2H,t)。

[0362] ²⁹Si NMR(CDCl₃,79MHz): δ -45.14。

[0363] 实施例5

[0364] 非官能化的SSBR的制备

[0365] 通过正丁基锂引发的阴离子聚合对水分非常敏感,因此采取以下预防措施以确保聚合正常发生而引发剂不会猝灭。首先,将单体苯乙烯和1,3-丁二烯在碱性氧化铝(以去除抑制剂)和3Å分子筛(以清除水分)中分别搅拌2小时。将所有的玻璃器皿在150°C的烘箱中干燥,并在盖住所有开口的情况下进行热组装。四颈圆底烧瓶配置有冷凝器、加料漏斗、温度计袋、和用于经由注射器添加引发剂的硅胶隔膜口。烧瓶与加热罩和搅拌器一起使用。将烧瓶干燥。然后用氮气吹扫烧瓶并抽真空每次10分钟、共3次。

[0366] 通过分子筛填充的加料漏斗向烧瓶装入甲苯(218mL)、1,3-丁二烯(在己烷中15重量%)(140.22g,2.59mol)、苯乙烯(30g,0.288mol)和四氢呋喃(23.9ml)。然后在氮气下通

过注射器添加正丁基锂(2M的在环己烷中的溶液)(0.92g,0.014mol),并一次性添加至反应混合物。在5分钟内将反应混合物从室温加热到50°C。反应在50°C下进行4小时。在聚合期间没有观察到沉淀。反应体系从聚合的开始到完成都为均匀且透明的。

[0367] 在聚合完成后,用甲醇猝灭反应混合物。然后停止加热并将反应混合物冷却至室温。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得非官能化的SBR。进一步地,将挥发分在70°C下在高真空下汽提约5小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过¹H NMR、和GPC表征。

[0368] ¹H NMR(CDCl₃,400MHz):δH 7.36-6.95(9H,m),5.73-5.13(18H,m),5.12-4.63(18H,m),2.73-0.745(53H,m)。

[0369] GPC:Mn=27440g/mol。

[0370] 实施例6

[0371] 经氨基硅烷1官能化的SSBR的制备

[0372] 通过分子筛填充的加料漏斗向烧瓶装入甲苯(218mL)、1,3-丁二烯(在己烷中15重量%)(140.22g,2.59mol)、苯乙烯(30g,0.288mol)和四氢呋喃(23.9ml)。然后在氮气下通过注射器添加正丁基锂(2M的在环己烷中的溶液)(0.92g,0.014mol),并一次性添加至反应混合物。在5分钟内将反应混合物从室温加热到50°C。反应在50°C下进行4小时。聚合期间未观察到沉淀。反应体系从聚合的开始到完成都为均匀且透明的。

[0373] 在聚合完成后,将氨基甲酸、N,N-双[3-(三乙氧基硅基)丙基]-1,1-二甲基乙酯(氨基硅烷1)(3.8g,0.007mol)作为偶联剂进一步添加至烧瓶中。反应进行过夜以完成封端。然后停止加热并将反应混合物冷却至室温。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得经氨基硅烷1官能化的SBR。进一步地,将挥发分在70°C下在高真空下汽提约5小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过¹H NMR、²⁹Si NMR、和GPC表征。

[0374] ¹H NMR(CDCl₃,400MHz):δH 7.32 6.98(18H,m),5.89-5.11(29H,m),5.09-4.64(28H,m),3.90-3.56(12H,m),3.24-3.02(4H,m),2.73-2.48(3H,m),2.32-0.363(170H,m)。

[0375] ²⁹Si NMR(CDCl₃,79MHz):δ10.01,-10.980。

[0376] GPC:Mn=26040g/mol。

[0377] 实施例7

[0378] 经氨基硅烷2官能化的SSBR的制备

[0379] 通过分子筛填充的加料漏斗向烧瓶装入甲苯(32mL)、1,3-丁二烯(在己烷中15重量%)(10.28g,0.19mol)、苯乙烯(2.20g,0.021mol)和四氢呋喃(3.5ml)。然后在氮气下通过注射器添加正丁基锂(2M的在环己烷中的溶液)(0.135g,0.0021mol),并一次性添加至反应混合物。在5分钟内将反应混合物从室温加热到50°C。反应在50°C下进行4小时。聚合期间未观察到沉淀。反应体系从聚合的开始到完成都为均匀且透明的。

[0380] 在聚合完成后,将氨基甲酸、N-苯基-N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]-1,1-二甲基乙酯(氨基硅烷2)(0.7g,0.002mol)作为偶联剂进一步添加至烧瓶中。反应进行过夜以完成封端。然后停止加热,并将反应混合物冷却至室温。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得经氨基硅烷2官能化的SBR。进一步地,将挥发分在70°C下在高真空下汽提约5小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过¹H NMR、和²⁹Si NMR表征。

[0381] ¹H NMR(CDCl₃,400MHz):δH 7.54-6.98(177H,m),5.84-5.26(146H,m),5.21-4.72

(183H,m), 3.92-3.51 (9H,m), 2.61-0.963 (520H,m)。

[0382] ^{29}Si NMR(CDCl_3 , 79MHz): δ 9.84, -21.82。

[0383] 实施例8

[0384] 经氨基硅烷3官能化的SSBR的制备

[0385] 通过分子筛填充的加料漏斗向烧瓶装入甲苯 (32mL)、1,3-丁二烯(在己烷中15重量%) (10.28g, 0.19mol)、苯乙烯 (2.20g, 0.021mol) 和四氢呋喃 (3.5ml)。然后在氮气下通过注射器添加正丁基锂 (2M的在环己烷中的溶液) (0.135g, 0.0021mol), 并一次性添加至反应混合物。在5分钟内将反应混合物从室温加热到50°C。反应在50°C下进行4小时。聚合期间未观察到沉淀。反应体系从聚合的开始到完成都为均匀且透明的。

[0386] 在聚合完成后, 将氨基甲酸-N-苯基-N-[3-(三乙氧基硅基)丙基]-1,1-二甲基乙基酯(氨基硅烷3) (0.8g, 0.002mol) 作为偶联剂进一步添加至烧瓶中。反应进行过夜以完成封端。然后停止加热, 并将反应混合物冷却至室温。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得经氨基硅烷3官能化的SBR。进一步地, 将挥发分在70°C的高真空下汽提约5小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过 ^1H NMR、和 ^{29}Si NMR表征。

[0387] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ H 7.43-6.809 (168H,m), 5.74-5.12 (79H,m), 5.093-4.607 (93H,m), 3.893-3.60 (6H,m), 2.758-0.814 (359H,m)。

[0388] ^{29}Si NMR(CDCl_3 , 79MHz): δ -21.82, -45.30。

[0389] 实施例9

[0390] 经硫代硅烷1官能化的SSBR的制备

[0391] 通过分子筛填充的加料漏斗向烧瓶装入甲苯 (32mL)、1,3-丁二烯(在己烷中15重量%) (10.28g, 0.19mol)、苯乙烯 (2.20g, 0.021mol) 和四氢呋喃 (3.5ml)。然后在氮气下通过注射器添加正丁基锂 (2M的在环己烷中的溶液) (0.135g, 0.0021mol), 并一次性添加至反应混合物。在5分钟内将反应混合物从室温加热到50°C。反应在50°C下进行4小时。聚合期间未观察到沉淀。反应体系从聚合的开始到完成都为均匀且透明的。

[0392] 在聚合完成后, 将0-(叔丁基)S-(3-(三乙氧基硅基)丙基)硫代碳酸酯(硫代硅烷1) (0.68g, 0.002mol) 作为偶联剂进一步添加至烧瓶中。将反应进行过夜以完成封端。然后停止加热并将反应混合物冷却至室温。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得经硫代硅烷1官能化的SBR。进一步地, 将挥发分在70°C下在高真空下汽提约5小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过 ^1H NMR、和 ^{29}Si NMR表征。

[0393] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ H 7.20-6.809 (30H,m), 5.89-5.04 (45H,m), 4.93-4.207 (42H,m), 3.93-3.60 (6H,m), 2.758-0.814 (180H,m)。

[0394] ^{29}Si NMR(CDCl_3 , 79MHz): δ -21.90, -46.00, -51.17。

[0395] 实施例10

[0396] 去保护的经氨基硅烷1官能化的SSBR的制备

[0397] 将烧瓶装入甲苯 (200mL)、四氢呋喃 (25mL)、经氨基硅烷1官能化的丁苯橡胶 (180g)、和盐酸 (2M水溶液) (0.007mol, 3.5mL)。反应在65°C下进行2小时。然后停止加热并将反应混合物冷却至室温。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得去保护的经氨基硅烷1官能化的SBR。进一步地, 将挥发分在70°C下在高真空下汽提约5小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{29}Si NMR、FTIR、TGA和GPC表征。

[0398] 实施例11

[0399] 去保护的经氨基硅烷2官能化的SSBR的制备

[0400] 将烧瓶装入甲苯 (35mL)、四氢呋喃 (5mL)、经氨基硅烷2官能化的SBR (14g)、和盐酸 (2M水溶液) (0.002mol, 1mL)。反应在65°C下进行2小时。然后停止加热并将反应混合物冷却至室温。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得去保护的经氨基硅烷2官能化的SBR。进一步地,将挥发分在70°C下在高真空下汽提约5小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过¹H NMR、¹³C NMR、²⁹Si NMR、FTIR、TGA和GPC表征。

[0401] 实施例12

[0402] 去保护的经氨基硅烷3官能化的SSBR的制备

[0403] 将烧瓶装入甲苯 (35mL)、四氢呋喃 (5mL)、经氨基硅烷3官能化的SBR (14g)和盐酸 (2M水溶液) (0.002mol, 1mL)。反应在65°C下进行2小时。然后停止加热并将反应混合物冷却至室温。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得去保护的经氨基硅烷3官能化的SBR。进一步地,将挥发分在70°C下在高真空下汽提约5小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过¹H NMR、¹³C NMR、²⁹Si NMR、FTIR、TGA和GPC表征。

[0404] 实施例13

[0405] 去保护的经硫代硅烷1官能化的SSBR的制备

[0406] 将烧瓶装入甲苯 (35mL)、四氢呋喃 (5mL)、经硫代硅烷1官能化的SBR (14g)和盐酸 (2M水溶液) (0.002mol, 1mL)。反应在65°C下进行2小时。然后停止加热并将反应混合物冷却至室温。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得去保护的经硫代硅烷1官能化的SBR。进一步地,将挥发分在70°C下在高真空下汽提约5小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过¹H NMR、¹³C NMR、²⁹Si NMR、FTIR、TGA和GPC表征。

[0407] 实施例14

[0408] 去保护的经氨基硅烷3官能化的SSBR的制备

[0409] 将烧瓶装入二氯甲烷 (5mL)、经氨基硅烷3官能化的SBR (0.25g)和三氟乙酸 (0.002mol, 1mL)。反应在室温下进行1小时。将溶剂在真空下通过旋转蒸发仪在~55°C下蒸发以获得去保护的经氨基硅烷3官能化的SBR。进一步地,将挥发分在60°C下在高真空下汽提约4小时以获得橡胶状的聚合物。样品通过¹H NMR和FTIR表征。FTIR清楚地显示出在1699cm⁻¹处的羰基峰的消失,说明Boc保护基团的去保护。

[0410] 实施例15

[0411] 氨基硅烷4的制备

[0412] 将250.17g双(三甲氧基硅基丙基)胺(可从Momentive Performance Materials作为Silquest A-1170获得,0.73摩尔)、72.08g碳酸二甲酯(0.80摩尔)和6.5g甲醇钠溶液(25%在甲醇中)装入500mL的圆底烧瓶中,该圆底烧瓶装备有磁力搅拌棒、加热罩、温度探头、和短程蒸馏头。将混合物加热至80-90°C总共54小时。将随后的产物混合物用2.42g冰乙酸中和,过滤、汽提、并蒸馏。将在0.1-0.2mm Hg下在141-143°C之间蒸馏出来的馏分作为氨基硅烷4收集。氨基硅烷4通过GC/MS表征。

[0413] 实施例16

[0414] 用于橡胶配混的程序

[0415] 表1列出了用于使用非官能化的溶液聚苯乙烯-丁二烯(SSBR)/顺式1,4-聚丁二烯

的75/25的共混物制备橡胶组合物的成分,并且含有15份非官能化的SBR低聚物(对比例5(Comparative EX 5))或官能化的SBR低聚物(实施例6(EX 6))。两种配制物在利用涉及两个非生产性混合步骤、随后的最终生产性混合的混合程序的橡胶密炼机(internal rubber mixer)中混合。在两次非生产性步骤(pass)期间,将二氧化硅配制物在150°C下热处理约110秒(以驱动所需的硅烷化反应)。将两种配制物与最终生产混合物中的固化剂在105°C下混合180秒。将表1中所示的橡胶组合物在160°C下固化20分钟。

[0416] 表1. 用于橡胶组合物的成分

	Comparative EX 5	EX 6
[0417] Buna SL4525 (非官能化的 SSBR)	75	75
Kibipol HBR PR-040G (BR)	25	25
Zeosil 1165MP (二氧化硅)	80	80
炭黑 (CB)	5	5
加工油 (TDAE)	7.5	7.5
6PPD (AO)	2	2
TMQ (AO)	1	1
MC 蜡 (AO)	2	2
NXT	6.4	6.4
ZnO (活化剂)	2.5	2.5
硬脂酸 (活化剂)	2	2
实施例 5	7.5	
[0418] 实施例 6		7.5
NP1 总计	215.9	215.9
-	-	-
NP2 总计	215.9	215.9
-	-	-
硫	2	2
CBS (促进剂)	2.5	2.5
DPG (促进剂)	2	2
FM 总计	222.4	222.4

[0419] 所得的物理和动力学性质在表2中示出。模量和拉伸/拉长率使用Zwick/Roell

Ring测试仪并遵循ASTM D412测量;回弹在Zwick/Roell 5109Rebound Machine上并遵循ASTM D7121-05测试;邵氏A使用Zwick/Roell Durometer并遵循ASTM D-2240-15测量;RPA模量在60°C、10Hz下并在10%的变形下在RPA 2000上测量。滞后使用Metravib 1000+DMA测量并且在温度扫描期间在10Hz下从0°C至60°C取值。

[0420] 表2. 橡胶组合物的所得性质

	橡胶性质	测量	单位	Comparative Ex Y	Ex X
[0421]	耐磨性	50%模量	MPa	2.2	2.2
	耐磨性	100%模量	MPa	3.7	3.8
[0422]	耐磨性	300%模量	MPa	14.7	15
		RI (M300/M100)		4	4
		拉伸(峰值力)	MPa	15.9	16.2
		伸长率(峰值应变)	%	348	348
	操纵性	邵氏 A@25°C	邵氏 A	74.3	74.8
	操纵性	邵氏 A@70°C	邵氏 A	71.8	72.6
	滚动阻力	回弹@70°C	%	48.2	48.8
	耐磨性	RPA 2000 应变扫描@60°C, 10 Hz 应变@10%	MPa	3.7	3.4
	滚动阻力	Metravib 温度扫描@60°C, 10 Hz Tan δ @10%		0.186	0.177
	湿抓地力	Metravib 温度扫描@0°C, 10 Hz Tan δ @10%		0.128	0.146