



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101220102 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 31

(21) 申请号 200710144168. X

(22) 申请日 2007. 12. 28

(30) 优先权数据

60/877, 536 2006. 12. 28 US

(73) 专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 特伦斯·霍根 威廉·赫根洛泽

玛丽亚·托尔曼

(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 张会华

(51) Int. Cl.

C08C 19/25 (2006. 01)

C08C 19/22 (2006. 01)

C08L 15/00 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

C08C 19/30 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5210246 A, 1993. 05. 11, 权利要求 1-16.

US 2004/0127652 A1, 2004. 07. 01, 说明书第

【0022】-【0023】、【0025】段, .

US 6482912 B2, 2002. 11. 19, 说明书第 3 栏
第 9-15 行.

US 5925779 A, 1999. 07. 20, 说明书第 1 栏第
15 行至第 2 栏第 20 行.

US 6482912 B2, 2002. 11. 19, 说明书第 3 栏
第 9-15 行.

审查员 吴浩

权利要求书 2 页 说明书 13 页

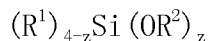
(54) 发明名称

含胺的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物

(57) 摘要

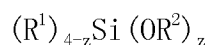
本发明涉及含胺的烷氧基甲硅烷基官能化聚
合物、用烷氧基硅烷官能化试剂将反应性聚合物
官能化并进一步与氨基醇反应的制备方法、所得
到的聚合物和其硫化产品。

1. 一种制备官能化聚合物的方法,该方法包括:将反应性聚合物与烷氧基硅烷官能化试剂反应以产生烷氧基甲硅烷基官能化聚合物,并进一步将烷氧基甲硅烷基官能化聚合物与氨基醇反应,其中所述反应性聚合物是具有顺式-1,4-键含量大于60%的聚二烯、具有15%到60%的顺式含量的中等或低顺式聚二烯或聚二烯共聚物或者苯乙烯和1,3-丁二烯的共聚物,其中所述烷氧基硅烷官能化试剂包括由下式表示的化合物:



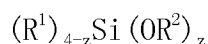
其中每个 R^1 独立地为氯、溴、碘、氟或一价有机基团,每个 R^2 独立地为氢或一价有机基团,和 z 是 1-4 的整数,和其中所述氨基醇包括 2-氨基乙醇、N-(3-氨基丙基)-N,N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、三(羟甲基)-氨基甲烷或 2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基-N,N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基丙醇、3-氨基丙醇或 2-氨基丙醇。

2. 一种包含官能化聚合物的硫化产物的硫化产品,该官能化聚合物通过将反应性聚合物与烷氧基硅烷官能化试剂反应以产生烷氧基甲硅烷基官能化聚合物并将烷氧基甲硅烷基官能化聚合物与氨基醇反应来制备,其中所述反应性聚合物是具有顺式-1,4-键含量大于60%的聚二烯、具有15%到60%的顺式含量的中等或低顺式聚二烯或聚二烯共聚物或者苯乙烯和1,3-丁二烯的共聚物,其中所述烷氧基硅烷官能化试剂包括由下式表示的化合物:



其中每个 R^1 独立地为氯、溴、碘、氟或一价有机基团,每个 R^2 独立地为氢或一价有机基团,和 z 是 1-4 的整数,和其中所述氨基醇包括 2-氨基乙醇、N-(3-氨基丙基)-N,N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、三(羟甲基)-氨基甲烷或 2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基-N,N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基丙醇、3-氨基丙醇或 2-氨基丙醇。

3. 一种轮胎,其包括至少一种硫化橡胶和填料,其中该至少一种硫化橡胶包括官能化聚合物的硫化产物,该官能化聚合物通过将反应性聚合物与烷氧基硅烷官能化试剂反应以产生烷氧基甲硅烷基官能化聚合物并将烷氧基甲硅烷基官能化聚合物与氨基醇反应来制备,其中所述反应性聚合物是具有顺式-1,4-键含量大于60%的聚二烯、具有15%到60%的顺式含量的中等或低顺式聚二烯或聚二烯共聚物或者苯乙烯和1,3-丁二烯的共聚物,其中所述烷氧基硅烷官能化试剂包括由下式表示的化合物:

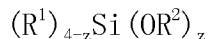


其中每个 R^1 独立地为氯、溴、碘、氟或一价有机基团,每个 R^2 独立地为氢或一价有机基团,和 z 是 1-4 的整数,和其中所述氨基醇包括 2-氨基乙醇、N-(3-氨基丙基)-N,N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、三(羟甲基)-氨基甲烷或 2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N,

N-二乙基乙醇胺、N-甲基-N,N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基丙醇、3-氨基丙醇或2-氨基丙醇。

4. 一种进一步官能化含有烷氧基甲硅烷基官能团的聚合物的方法,该方法包括:

将氨基醇引入具有为具有顺式-1,4-键含量大于60%的聚二烯、具有15%到60%的顺式含量的中等或低顺式聚二烯或聚二烯共聚物或者丁二烯和苯乙烯的共聚物的聚合物链并且含有至少一种烷氧基甲硅烷基官能团的聚合物中,其中所述烷氧基硅烷官能化试剂包括由下式表示的化合物:



其中每个 R^1 独立地为氯、溴、碘、氟或一价有机基团,每个 R^2 独立地为氢或一价有机基团,和 z 是 1-4 的整数,和其中所述氨基醇包括 2-氨基乙醇、N-(3-氨基丙基)-N,N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、三(羟甲基)-氨基甲烷或 2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基-N,N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基丙醇、3-氨基丙醇或 2-氨基丙醇。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述反应性聚合物是通过采用引发剂的阴离子聚合制备的聚二烯。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述烷氧基硅烷官能化试剂包括四烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷、芳基烷氧基硅烷、链烯基烷氧基硅烷或卤代烷氧基硅烷。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述烷氧基硅烷官能化试剂包括原硅酸四乙酯、原硅酸四甲酯、原硅酸四丙酯、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 α -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或 N,N-双三甲基甲硅烷基氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。

含胺的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物

[0001] 本申请要求于 2006 年 12 月 28 日提交的美国临时申请 No. 60/877536 的权利,在此将其引入作为参考。

技术领域

[0002] 本发明的一个或多个实施方案涉及含胺的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物及其制备方法。官能化聚合物可用于生产硫化产品,包括轮胎。

背景技术

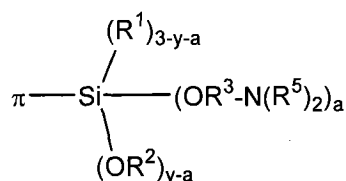
[0003] 在制造轮胎的技术中,使用显示出降低的滞后损失,即较低的机械能热损失的橡胶硫化产品是合乎需要的。已经将官能化聚合物用于减少橡胶配混料中的滞后损失。

[0004] 因为官能化聚合物用于橡胶配混,特别是用于制备轮胎组合物中是有利的,所以存在对额外的官能化聚合物,包括那些含多种不同官能度的官能化聚合物及其制备方法的需求。

发明内容

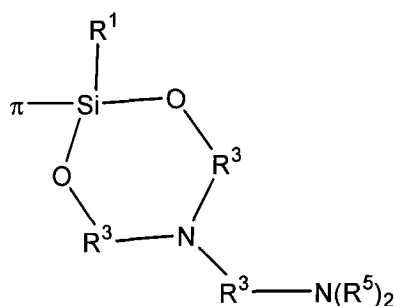
[0005] 在一个实施方案中,本发明包括由下式定义的官能化聚合物:

[0006]



[0007] 或

[0008]



[0009] 其中 π 是聚合物链,每个 R^1 独立地是氯、溴、碘、氟、一价有机基团或烷氧基;每个 R^2 独立地是氢或一价有机基团;每个 R^5 独立地是 $(\text{R}^3\text{NR}^3\text{R}^1)$, R^3 独立地是二价有机基团, a 是 1 到 3 的整数, y 是 1 到 3 的整数,而且 $a+y \leq 3$ 。

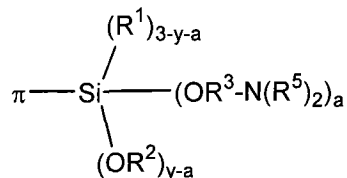
[0010] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种制备官能化聚合物的方法,该方法包括:将反应性聚合物与烷氧基硅烷官能化试剂反应以生产烷氧基甲硅烷基官能化聚合物,并进一步将烷氧基甲硅烷基官能化聚合物与氨基醇反应。

[0011] 在另一个实施方案中,本发明包括官能化聚合物的硫化产物,该官能化聚合物通

过将反应性聚合物与烷氧基硅烷官能化试剂反应以生产烷氧基甲硅烷基官能化聚合物,并将烷氧基甲硅烷基官能化聚合物与氨基醇反应制得。

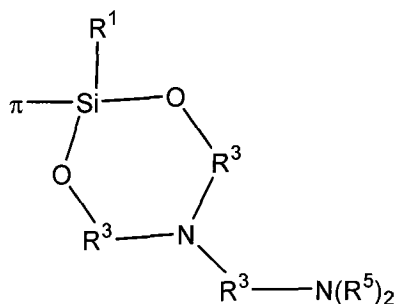
[0012] 在又一个实施方案中,本发明包括一种制品,它包含:至少一种硫化橡胶和填料,其中该至少一种硫化橡胶包括由下式定义的官能化聚合物的硫化产物:

[0013]



[0014] 或

[0015]



[0016] 其中 π 是聚合物链,每个 R^1 独立地是氯、溴、碘、氟、一价有机基团或烷氧基;每个 R^2 独立地是氢或一价有机基团;每个 R^5 独立地是 $(\text{R}^3\text{NR}^3\text{R}^1)$, R^3 独立地是二价有机基团, a 是 1 到 3 的整数, y 是 1 到 3 的整数,而且 $a+y \leq 3$ 。

[0017] 一种轮胎,其包含至少一种硫化橡胶和填料,其中该至少一种硫化橡胶包含官能化聚合物的硫化产物,该官能化聚合物通过将反应性聚合物与烷氧基硅烷官能化试剂反应以生产烷氧基甲硅烷基官能化聚合物,并将烷氧基甲硅烷基官能化聚合物与氨基醇反应制得。

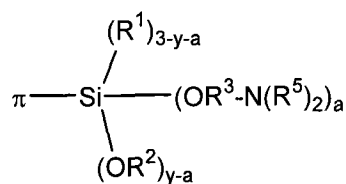
[0018] 在又一个实施方案中,本发明提供了进一步官能化含烷氧基甲硅烷基官能团的聚合物的方法,该方法包括将氨基醇引入含至少一个烷氧基甲硅烷基官能团的聚合物中。

具体实施方式

[0019] 本发明的一个或多个实施方案涉及通过将烷氧基甲硅烷基官能化聚合物与氨基醇反应或用氨基醇处理而进一步提高烷氧基甲硅烷基官能化聚合物的官能度。一个或多个实施方案得到的官能化聚合物可用于形成填充的硫化橡胶,该填充的硫化橡胶显示出有益的低滞后损失,因此该聚合物可特别用于制备轮胎及其组件。

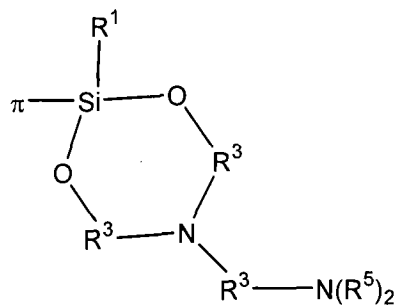
[0020] 本发明的一个或多个实施方案得到的官能化聚合物可由下式表示:

[0021]



[0022] 或

[0023]



[0024] 其中 π 是聚合物链, 每个 R^1 独立地是氯、溴、碘、氟、一价有机基团或烷氧基; 每个 R^2 独立地是氢或一价有机基团; 每个 R^5 独立地是 $(R^3NR^3R^1)$, R^3 独立地是二价有机基团, a 是 1 到 3 的整数, y 是 1 到 3 的整数, 而且 $a+y \leq 3$ 。本领域熟练技术人员理解变量 a 可以大于变量 y , 这意味着不存在取代基 $-OR^2$ 。

[0025] 本发明的一个或多个实施方案的实施不受聚合物链 π 局限。在某些实施方案中, 聚合物链是饱和的, 在其它实施方案中聚合物链是不饱和的。在某些实施方案中, 聚合物链是热塑性聚合物, 在其它实施方案中, 聚合物链是无定形的或仅仅轻度结晶的。在具体实施方案中, 聚合物链的玻璃化转变温度 (T_g) 小于 0°C , 在另一些实施方案中小于 -20°C , 在另一些实施方案中小于 -30°C 。在一个实施方案中, 聚合物可显示出单一的玻璃化转变温度。

[0026] 在一个或多个实施方案中, 聚合物链 π 是弹性体, 这指的是聚合物链能够被硫化成表现弹性体性能的硫化产品。

[0027] 在一个或多个实施方案中, 聚合物链 π 是均聚物, 在其它实施方案中, 聚合物链 π 是共聚物, 这指的是聚合物具有两个或更多个有化学差异的链节单元。在一个或多个实施方案中, 聚合物的链节单元可以是顺式、反式或乙烯基。

[0028] 在具体实施方案中, 聚合物链 π 是具有顺式 -1,4- 键含量大于约 60% 的聚二烯, 在另一些实施方案中大于约 75%, 在另一些实施方案中大于约 90%, 在另一些实施方案中大于约 95%。此外, 这些聚合物的 1,2- 键含量 (即乙烯基含量) 可小于约 7%, 在另一些实施方案中小于 5%, 在另一些实施方案中小于 2%, 在另一些实施方案中小于 1%。顺式 1,4- 和 1,2- 键含量能通过红外光谱测定。这些聚二烯的数均分子量 (M_n) 可以从约 5,000 到约 200,000, 在另一些实施方案中从约 25,000 到约 150,000, 在其它实施方案中从约 50,000 到约 120,000, 通过用聚苯乙烯标准物校准的凝胶渗透色谱法 (GPC) 和要分析的聚合物的马克-豪温克常数 (Mark-Houwink constants) 测定。这些聚二烯的多分散性可以从约 1.5 到约 5.0, 在其它实施方案中从约 2.0 到约 4.0。示例性的高顺式-聚二烯包括顺式 1,4- 聚丁二烯, 顺式 -1,4- 聚异戊二烯和顺式 -1,4- 聚 (丁二烯-co- 异戊二烯)。

[0029] 在一个或多个实施方案中, 聚合物链 π 是中等或低顺式聚二烯 (或聚二烯共聚物), 其包括由阴离子聚合技术制备的那些。这些聚二烯的顺式含量可为约 10% 到约 70%, 在另一些实施方案中从约 15% 到约 60%, 在另一些实施方案中从约 20% 到约 50%, 这些百分比基于顺式构型中二烯链节单元的数量相对于二烯链节单元的总数量。这些聚二烯还可具有从约 10% 到约 60% 的 1,2- 键含量 (即乙烯基含量), 在另一些实施方案中从约 15% 到约 50%, 在另一些实施方案中从约 20% 到约 45%, 这些百分比基于乙烯基构型中的二烯链节单元的数量相对于二烯链节单元的总数量。二烯单元的余量处于反式 -1,4- 键构型。

[0030] 在具体的实施方案中, 聚合物链 π 是丁二烯、苯乙烯和任选异戊二烯的无规共聚

物。在其它实施方案中,聚合物链 π 是聚丁二烯、聚苯乙烯和任选聚异戊二烯的嵌段共聚物。在具体实施方案中,聚合物链是氢化或部分氢化的。在具体实施方案中,其中聚二烯聚合物由使用官能阴离子引发剂制备,聚合物链 (π) 的端部包括官能团,该官能团是官能引发剂的残基。

[0031] 在一个或多个实施方案中,聚合物链 π 是阴离子聚合的聚合物,它选自聚丁二烯、官能化聚异戊二烯、官能化聚(苯乙烯-co-丁二烯)、官能化聚(苯乙烯-co-丁二烯-co-异戊二烯)、官能化聚(异戊二烯-co-苯乙烯)和官能化聚(丁二烯-co-异戊二烯)组成的组中。这些聚合物的数均分子量 (M_n) 可为约 5,000 到约 1,000,000,在另一些实施方案中为约 50,000 到约 500,000,在另一些实施方案中为约 100,000 到约 300,000,通过用聚苯乙烯标准物校准的凝胶渗透色谱法 (GPC) 和要分析的聚合物的马克-豪温克常数测定。这些聚合物的多分散性可为约 1.0 到约 3.0,在其它实施方案中从约 1.1 到约 2.0。

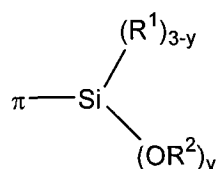
[0032] 一价有机基团可包括烃基,例如但不局限于烷基、环烷基、取代环烷基、链烯基、环链烯基、取代环链烯基、芳基、烯丙基、取代芳基、芳烷基、烷芳基和炔基,且每个基团优选包含 1 个碳原子或适当的能形成基团的最少碳原子数到 20 个碳原子。这些烃基可包含杂原子,例如但不局限于氮、氧、硅、硫和磷原子。在一个或多个实施方案中,该一价有机基团与活性聚合物不反应。

[0033] 在一个或多个实施方案中, R^1 是包括能与假活性聚合物 (pseudo-living polymer) (例如由基于钨系元素催化剂体系制备的聚合物) 反应 (例如进行置换或加成反应) 的官能度的一价基团。与假活性聚合物反应的官能度的例子包括公开于美国专利申请序列号 60/877,535 的那些,在此将其引入作为参考。具体的例子包括酮、醛、酰胺、酯、咪唑啉酮、异氰酸酯、异硫氰酸酯、环氧化物、亚胺、氨基酮和酸酐基团。在一个实施方案中,该官能度是环氧基团例如 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (GPMOS)。

[0034] 二价有机基团可包括亚烃基 (hydrocarbylene) 或取代的亚烃基,例如但不局限于亚烷基、环亚烷基、取代亚烷基、取代环亚烷基、亚链烯基、环亚链烯基、取代的亚链烯基、取代的环亚链烯基、亚芳基和取代的亚芳基,且每个基团含 1 个碳原子或适当的形成基团的最少碳原子数到约 20 碳原子。取代的亚烃基包括其中一个或多个氢原子已经被取代基例如烷基所取代的亚烃基。该二价有机基团还可包含一个或多个杂原子,例如但不局限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0035] 在一个或多个实施方案中,本发明的官能化聚合物可由将反应性聚合物与烷氧基硅烷官能化试剂反应以产生烷氧基甲硅烷基官能化聚合物来制备,烷氧基甲硅烷基官能化聚合物可由下式表示:

[0036]



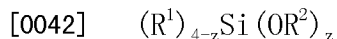
[0037] 其中 π 是聚合物链; R^1 独立地是氯、溴、碘、氟或一价有机基团;每个 R^2 独立地是氢或一价有机基团;和 y 是 1 到 3 的整数。通过将活性聚合物与烷氧基硅烷官能化试剂反应形成烷氧基甲硅烷基官能化聚合物有利地产生了具有链端官能化的聚合物。

[0038] 烷氧基甲硅烷基官能化聚合物可进一步与具有下式的氨基醇反应：



[0040] 其中 A 独立地是 H 或一价有机基团； R^3 独立地是二价有机基团；X 是 H、 NH_2 、 $\text{N}(\text{R}^2)_2$ 或 OH；每个 R^2 独立地是一价有机基团；z 是 0、1 或 2；且其中至少一个 X 是 OH。

[0041] 烷氧基硅烷官能化试剂包括任何能与反应性聚合物链的反应性端基反应形成烷氧基甲硅烷基官能化聚合物的硅氧烷化合物。在一个或多个实施方案中，烷氧基硅烷官能化试剂可由下式表示：



[0043] 其中每个 R^1 独立地是氯、溴、碘、氟或一价有机基团，每个 R^2 独立地是氢或一价有机基团，并且 z 是 1 到 4 的整数。烷氧基硅烷官能化试剂的实例包括四烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷、芳基烷氧基硅烷、链烯基烷氧基硅烷和卤代烷氧基硅烷。

[0044] 四烷氧基硅烷化合物的实例包括原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯、原硅酸四丙酯、原硅酸四丁酯、原硅酸四(2-乙基己基)酯、原硅酸四苯酯、四甲苯甲氧基硅烷等等。

[0045] 烷基烷氧基硅烷化合物的实例包括甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三-正丙氧基硅烷、甲基三-正丁氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三-正丙氧基硅烷、乙基三-正丁氧基硅烷、乙基三苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二-正丙氧基硅烷、二甲基二-正丁氧基硅烷、二甲基二苯氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPMOS)、 α -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，N,N-双三甲基甲硅烷基氨基丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0046] 芳基烷氧基硅烷化合物的实例包括苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三-正丙氧基硅烷、苯基三-正丁氧基硅烷、苯基三苯氧基硅烷等。

[0047] 链烯基烷氧基硅烷化合物的实例包括乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三-正丙氧基硅烷、乙烯基三-正丁氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、辛烯基三甲氧基硅烷、二乙烯基二甲氧基硅烷等等。

[0048] 卤代烷氧基硅烷化合物的实例包括三甲氧基氯代硅烷、三乙氧基氯代硅烷、三-正丙氧基氯代硅烷、三-正丁氧基氯代硅烷、三苯氧基氯代硅烷、二甲氧基二氯代硅烷、二乙氧基二氯代硅烷、二-正丙氧基二氯代硅烷、二苯氧基二氯代硅烷、甲氧基三氯代硅烷、乙氧基三氯代硅烷、正丙氧基三氯代硅烷、苯氧基三氯代硅烷、三甲氧基溴代硅烷、三乙氧基溴代硅烷、三-正丙氧基溴代硅烷、三苯氧基溴代硅烷、二甲氧基二溴代硅烷、二乙氧基二溴代硅烷、二-正丙氧基二溴代硅烷、二苯氧基二溴代硅烷、甲氧基三溴代硅烷、乙氧基三溴代硅烷、正丙氧基三溴代硅烷、苯氧基三溴代硅烷、三甲氧基碘代硅烷、三乙氧基碘代硅烷、三-正丙氧基碘代硅烷、三苯氧基碘代硅烷、二甲氧基二碘代硅烷、二-正丙氧基二碘代硅烷、二苯氧基二碘代硅烷、甲氧基三碘代硅烷、乙氧基三碘代硅烷、正-丙氧基三碘代硅烷、苯氧基三碘代硅烷等等。

[0049] 在一个或多个实施方案中，烷氧基硅烷官能化试剂包括四烷氧基硅烷化合物。在一个实施方案中，烷氧基硅烷官能化试剂是原硅酸四乙酯。

[0050] 在一个或多个实施方案中，反应性聚合物可通过本领域已知的任何聚合方法制备。可使用多种类型的单体、催化剂和溶剂作为制备活性聚合混合物的成分。本发明的一

个或多个实施方案的实施不受选择任何具体的聚合方法或任何用于制备聚合混合物的成分具体种类的限制。反应性聚合物可包括由阴离子引发剂或配位催化剂引发的。在这些或其它实施方案中,该增长聚合物类型可以被称为活性或假活性聚合物,或简单地称作反应性聚合物。

[0051] 在一个或多个实施方案中,如上所述的已官能化的反应性聚合物包括阴离子聚合的聚合物(即,由阴离子聚合技术制备的聚合物)。阴离子聚合的活性聚合物可由阴离子引发剂与一些不饱和单体反应来增长聚合物结构而形成。遍及该聚合物的形成并增长,该聚合物结构可以是阴离子和“活性的”。随后加入反应中的新一批单体能加成到存在的链的活性端部并提高聚合度。因此,活性聚合物包括具有活性或反应性端部的聚合物链段。阴离子聚合进一步被描述于 George Odian, *Principles of Polymerization*, ch. 5 (3rd Ed. 1991), 或 Panek, 94 *J. Am. Chem. Soc.*, 8768 (1972), 在此将其引入作为参考。

[0052] 可用于制备阴离子聚合的活性聚合物的单体包括根据阴离子聚合技术可聚合的任何单体。这些单体包括导致形成弹性体均聚物或共聚物的那些,且包括但不局限于共轭 C_4 - C_{12} 二烯、 C_8 - C_{20} 单乙烯基芳族单体和 C_6 - C_{20} 三烯。共轭二烯单体的实例包括但不局限于 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、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、2,4-己二烯和 1,3-己二烯。三烯的非限定性实例包括月桂烯。芳族乙烯基单体包括但不局限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯和乙烯基萘。当制备弹性体共聚物如包含共轭二烯单体和芳族乙烯基单体的那些时,共轭二烯单体和芳族乙烯基单体通常以 95 : 5 到 50 : 50 的比例使用,在一个实施方案中是 95 : 5 到 65 : 35。

[0053] 一种活性聚合物是苯乙烯和 1,3-丁二烯的共聚物 (SBR)。在一个或多个实施方案中,SBR 共聚物的苯乙烯含量为基于总的聚合物约 10wt% 到约 50wt%,在其它实施方案中,基于总的聚合物约 18wt% 到约 40wt%。在一个或多个实施方案中,约 8% 到约 99% 的衍生自 1,3-丁二烯的单元可以是 1,2-乙烯基微结构,在另一个实施方案中约 10% 到约 60% 的衍生自 1,3-丁二烯的单元是 1,2-乙烯基微结构。衍生自 1,3-丁二烯的剩余单元以约 3 个顺式-单元对 5 个反式-单元的相对比率存在于 1,4-顺式-或 1,4-反式微结构中。

[0054] 任何阴离子引发剂能用于引发该活性聚合物的形成和增长。在一个或多个实施方案中,阴离子引发剂包含至少一种元素周期表的 1 族或 2 族的元素,根据 IUPAC 的新注释,如 Hawley's *Condensed Chemical Dictionary* (13th Ed. 1997) 报导。1 和 2 族的元素通常分别称为碱金属和碱土金属。在一个或多个实施方案中,阴离子引发剂包含锂。

[0055] 阴离子引发剂包括但不局限于烷基锂引发剂例如正丁基锂、芳烃基锂 (arenyllithium) 引发剂、芳烃基钠 (arenylsodium) 引发剂、N-锂二氢碳酸酐、氨基烷基锂和烷基锡锂。其它有用的引发剂包括 N-锂六亚甲基酞亚胺 (lithiohexamethyleneimide)、N-锂吡咯烷亚胺 (N-lithiopyrrolidinide) 和 N-锂十二亚甲基酞亚胺以及有机锂化合物例如取代的醛亚胺和取代的酮亚胺的烷基锂加合物、取代仲胺的 N-锂 (lithio) 盐和有机硫化物例如含硫的杂环。示例性的引发剂也描述于下面的美国专利号: 5,332,810、5,329,005、5,578,542、5,393,721、5,698,646、5,491,230、5,521,309、5,496,940、5,574,109、5,786,441 和 7,153,919,在此将其引入作为参考。在一个实施方案中,阴离子聚合在没有镧系元素化合物如用于配位催化的那些的情况下进行。

[0056] 用于进行阴离子聚合的引发剂的量可基于要求的聚合物性能在宽范围内变化。在一个实施方案,引发剂的量为每 100g 单体约 0.1 到约 100,和在另一个实施方案中约 0.33 到约 10mmol 的引发剂。

[0057] 阴离子聚合一般在极性溶剂如四氢呋喃 (THF) 或非极性烃如多种环状的和环状的己烷、庚烷、辛烷、戊烷、它们的烷基化衍生物、和它们的混合物,以及苯中进行。

[0058] 为了促进共聚作用中的无规化和控制乙烯基含量,可将极性配体加入聚合成分。用量范围介于每当量锂 0 到 90 当量或更高。极性配体的用量可取决于要求的乙烯基的量、使用的苯乙烯的量和聚合温度,以及使用的具体极性配体(改性剂)的性质。聚合改性剂包括例如提供要求的微观结构和共聚用单体单元的无规化的醚或胺。

[0059] 可用作极性配体的化合物包括具有氧或氮杂原子和非键合电子对的那些。实例包括单和低聚亚烷基二醇的二烷基醚;“冠”醚;叔胺如四甲基亚乙基二胺 (TMEDA);线性 THF 低聚物等等。极性配体的具体实例包括四氢呋喃 (THF)、线性的和环状的低聚氧杂戊环基 (oxolanyl) 烷如 2,2-双(2'-四氢呋喃基)丙烷、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 [2-2-2] 辛烷、二甲醚、二乙醚、三丁胺等等。线性的和环状的低聚氧杂戊环基 (oxolanyl) 烷改性剂描述于美国专利 No. 4,429,091,在此将其引入作为参考。

[0060] 在其它实施方案中,可使用配位催化剂。配位催化剂可以是一-、二-、三-或多-组分体系。在一个或多个实施方案中,配位催化剂可以通过组合重金属化合物(例如过渡金属化合物或镧系元素化合物)、烷基化剂(例如有机铝化合物)和任选其它共-催化剂组分而形成。

[0061] 可使用不同步骤制备配位催化剂。在一个或多个实施方案中,配位催化剂可以通过以分步或同时的方式将催化剂组分单独加入到要聚合的单体中而原位形成。在其它实施方案中,配位催化剂可以预先形成。也就是说,催化剂组分在聚合体系之外,在没有任何单体或存在少量单体下预先混合。如果需要,可将得到的预先形成的催化剂组合物老化,然后加入要聚合的单体中。

[0062] 配位催化剂体系的实例包括基于镍的体系、基于钴的体系和基于镧系元素的体系。可用的基于镍的催化剂体系公开于美国专利号 6,479,601、6,451,934、4,562,172、4,562,171 和 4,223,116,在此将其引入作为参考。可用的基于钴的体系公开于美国专利号 6,479,601、4,954,125、4,562,172、4,562,171 和 4,522,988,在此将其引入作为参考。可用的基于镧系元素的催化剂体系公开于美国专利号 6,897,270、7,094,849、6,992,147 和 7,008,899,在此将其引入作为参考;以及美国序列号 60/875,484、11/640,711、11/710,713 和 11/710,845,在此将其引入作为参考。在具体实施方案中,使用基于镧系元素的催化剂体系以将共轭二烯单体聚合成顺式-1,4-聚二烯。如本领域已知的,这些体系在将共轭二烯单体聚合成高顺式-1,4-聚二烯中是有效的。

[0063] 在一个或多个实施方案中,聚合混合物可任选包含溶剂。适合的溶剂包括在存在催化剂时不会进行聚合或引入到增长的聚合物链中的那些有机化合物。在一个或多个实施方案中,这些有机物质在环境温度和压力下是液体。在一个或多个实施方案中,这些有机溶剂对催化剂组成是惰性的。示例性的有机溶剂包括沸点低或相对低的烃类例如芳族烃、脂族烃和环脂族烃。芳族烃的非限定性实例包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯和 1,3,5-三

甲基苯。脂族烃的非限定性实例包括正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、异戊烷、异己烷、异戊烷、异辛烷、2,2-二甲基丁烷、石油醚、煤油和石油溶剂油。以及,环脂族烃类的非限制实例包括环戊烷、环己烷、甲基环戊烷和甲基环己烷。也可使用上述烃类的可商购的混合物。由于环境的缘故,脂肪族和环脂族烃是非常优选的。低沸点的烃溶剂通常在完成聚合时从聚合物中分离。

[0064] 可以通过间歇或连续法制备反应性聚合物。间歇聚合可以由将单体和溶剂的共混物进料至适当的反应容器中开始,然后加入极性配体(如果使用)和引发剂化合物或催化剂体系。反应物可加热到温度约 20 到约 200℃,让聚合反应进行约 0.1 到约 24 小时。反应产生了具有反应性或活性端部的反应性聚合物。在一个或多个实施方案中,至少约 30% 的聚合物分子含有反应性端部。在其它实施方案中,至少约 50% 的聚合物分子含有反应性端部。

[0065] 连续聚合可由将单体、引发剂或催化剂和溶剂同时进料至适当的反应容器中开始。此后,可随后进行适当的停留时间后移出产物并补充反应物的连续步骤。

[0066] 在一个实施方案中,产生烷氧基甲硅烷基官能化聚合物的反应可通过简单地将烷氧基硅烷官能化试剂与反应性聚合物混合而实现。在某些实施方案中,官能化试剂在一旦观察到峰值聚合温度时就加入,峰值聚合温度指示了几乎完全的单体转化。因为反应性端部可自终止,在一个或多个实施方案中,官能化试剂可以在出现峰值聚合温度约 25 到 35 分钟内加入。

[0067] 反应性聚合物一般在溶剂中与烷氧基硅烷官能化试剂接触。在一个或多个实施方案中,该溶剂为在其中聚合物和官能化试剂均可溶的溶剂。在一个实施方案中,反应可以在聚合反应发生的同一介质中发生。

[0068] 可与反应性聚合物反应的烷氧基硅烷官能化试剂的量取决于各种因素,这些因素包括用于引发聚合反应的催化剂或引发剂的类型和量以及要求的聚合度。在一个或多个实施方案中,在反应性聚合物通过使用基于镧系元素的催化剂而制备的情况下,所用的烷氧基硅烷官能化试剂的量可参照镧系元素化合物中的镧系元素金属来描述。例如,烷氧基硅烷官能化试剂与镧系元素金属的摩尔比可为约 1 : 1 到约 200 : 1,在另一些实施方案中为约 5 : 1 到约 150 : 1,在其它实施方案中为约 10 : 1 到约 100 : 1。

[0069] 在其它实施方案中,例如在反应性聚合物通过使用阴离子引发剂而制备的情况下,使用的烷氧基硅烷官能化试剂的量可参照与引发剂缔合的金属阳离子的量来描述。例如,在使用有机锂引发剂的情况下,烷氧基硅烷官能化试剂与锂金属的摩尔比可以为约 0.3 : 1 到约 1.1 : 1,在另一些实施方案中为约 0.4 : 1 到约 1 : 1,在其它实施方案中为 0.5 : 1 到 0.9 : 1。应当理解的是这些数量基于加入体系的引发剂的量,并可反映或不反映与聚合物缔合的引发剂的量。

[0070] 由硅烷化合物改性的橡胶状聚合物描述于美国专利号 5,066,721 中,在此将其引入作为参考。

[0071] 在一个实施方案中,至少约 30% 的聚合物分子用烷氧基硅烷官能化试剂进行官能化。在进一步的实施方案中,至少约 50% 的聚合物分子用烷氧基硅烷官能化试剂进行官能化。

[0072] 氨基醇类包括伯、仲和叔胺。氨基醇的实例包括 2-氨基乙醇、N-(3-氨基丙基)-N,

N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、三(羟甲基)-氨基甲烷或2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基-N,N-二乙醇胺、2-氨基-2-甲基丙醇、3-氨基丙醇、2-氨基丙醇等等。在一个实施方案中,氨基醇是伯胺。在另一个实施方案中,氨基醇是2-氨基乙醇。在进一步的实施方案中,氨基醇是N-(3-氨基丙基)-N,N-二乙醇胺。

[0073] 在一个或多个实施方案中,可在发生充分的反应时间后将氨基醇加入烷氧基甲硅烷基官能化聚合物的反应混合物中。在一个实施方案中,可将氨基醇在前一反应物即烷氧基甲硅烷基官能化试剂引入反应性聚合物后约1小时之内加入。任选地,如果必要,这也可以推迟。在另一个实施方案中,氨基醇可在加入前一反应物后约30分钟内加入。

[0074] 在一个或多个实施方案中,烷氧基甲硅烷基官能化聚合物可在溶剂中与氨基醇接触。在一个或多个实施方案中,溶剂可包括在其中烷氧基甲硅烷基官能化聚合物和氨基醇均可溶的物质。在一个实施方案中,反应可在聚合反应发生的同一介质中发生。

[0075] 能与反应性聚合物反应的氨基醇的量取决于各种因素,这些因素包括用于引发聚合反应的催化剂或引发剂的类型或量以及要求的官能化程度。在一个或多个实施方案中,在反应性聚合物通过使用基于镧系元素的催化剂而制备的情况下,所用的氨基醇的量可参照镧系化合物的镧系元素金属进行描述。例如,氨基醇和镧系元素金属的摩尔比可为约1:1到约200:1,在另一些实施方案中为约5:1到约150:1,在其它实施方案中为约10:1到约100:1。

[0076] 在其它实施方案中,例如当反应性聚合物通过使用阴离子引发剂而制备的情况下,所用的氨基醇的量可参照与引发剂缔合的金属阳离子的量来描述。例如,在使用有机锂引发剂的情况下,氨基醇与锂金属的摩尔比可以为约0.3:1到约3:1,在另一些实施方案中为约0.4:1到约0.9:1,在其它实施方案中为0.5:1到0.8:1。应当理解的是这些数量基于加入体系的引发剂的量,并可反映或不反映与聚合物缔合的引发剂的量。

[0077] 在一个实施方案中,至少约25%的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子也由氨基醇官能化。在另一个实施方案中,至少约40%的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子也由氨基醇官能化。在又一个实施方案中,至少约50%的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子也含氨基醇官能度。

[0078] 应当理解的是本发明的官能化步骤可产生聚合物分子的混合物,该混合物包括烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子、含胺的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子、和未被烷氧基硅烷或氨基醇官能化的聚合物分子。这些种类的聚合物分子中每一种的量可通过例如调节所使用的烷氧基硅烷和/或氨基醇相对于聚合物的量以及反应条件来调节至要求的水平。

[0079] 在形成官能化聚合物之后,可任选将加工助剂和其它任选添加剂如油加入聚合物胶浆。然后将官能化的聚合物和其它任选成分从溶剂中分离并优选进行干燥。可使用常规的脱溶剂和干燥的方法。在一个实施方案中,可通过蒸气脱溶剂或溶剂的热水凝结并随后过滤来使官能化聚合物从溶剂中分离。可通过使用常规的干燥技术例如烘炉干燥或转鼓式干燥去除残留的溶剂。或者,可将聚合物胶浆直接进行转鼓式干燥。

[0080] 在一个实施方案中,烷氧基硅烷是原硅酸四乙酯,氨基醇是2-氨基醇。在另一个

实施方案中,烷氧基硅烷是原硅酸四乙酯,氨基醇是 N-(3-氨基丙基)-N,N-二乙醇胺。

[0081] 在可选择的实施方案中,烷氧基官能化聚合物可通过使用氢化硅烷化技术制备。该技术可特别用于由含不饱和部分的聚合物制备官能化聚合物。而且,这些技术生产具有主链官能度(即官能团侧挂于聚合物主链)的聚合物。

[0082] 在一个示例性实施方案中,可将聚合物例如乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(或其它含不饱和部分的聚合物)用氢化硅烷化化合物如 HSiOR_3 或 HSiCl_3 和适当的催化剂处理以提供具有烷基甲硅烷基接枝到聚合物主链的聚合物,所述催化剂如喀斯特(Karstedt's)催化剂或氯铂酸或本领域已知的其它催化剂。氢化硅烷化技术及其发生条件为本领域所已知。根据本发明的实施,将含烷氧基甲硅烷基官能化聚合物随后用氨基醇处理,以提供本发明的官能化聚合物。

[0083] 本发明的一个或多个实施方案的官能化聚合物可特别用于制备轮胎组件。这些轮胎组件能通过单独使用本发明的官能化聚合物或与其它橡胶状聚合物一起使用而制备。在一个或多个实施方案中,轮胎组件由包含烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子、含胺的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子和未被烷氧基硅烷或氨基醇官能化的聚合物分子的聚合物混合物制得。存在的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子和含胺的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子的量可宽泛地变化,但在一个或多个实施方案中,在轮胎配方中烷氧基甲硅烷基官能化聚合物分子与含胺的烷氧基甲硅烷基官能化-聚合物分子之比为约 0.1 : 1 到约 5 : 1,在另一些实施方案中为约 0.2 : 1 到约 4 : 1,在又一些实施方案中为约 0.5 : 1 到约 3 : 1,在再一实施方案中为约 0.8 : 1 到约 1.5 : 1。

[0084] 其它可使用的橡胶状弹性体包括天然和合成弹性体。合成弹性体一般衍生自共轭二烯单体的聚合反应。这些共轭二烯单体可与其它单体如乙烯基芳族单体共聚。其它橡胶状弹性体可衍生自乙烯与一种或多种 α -烯烃以及任选一种或多种二烯单体的聚合反应。

[0085] 可用的橡胶状弹性体包括天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯-co-异戊二烯、氯丁橡胶、聚(乙烯-co-丙烯)、聚(苯乙烯-co-丁二烯)、聚(苯乙烯-co-异戊二烯)、聚(苯乙烯-co-异戊二烯-co-丁二烯)、聚(异戊二烯-co-丁二烯)、聚(乙烯-co-丙烯-co-二烯)、聚硫橡胶、丙烯酸类橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、表氯醇橡胶和其混合物。这些弹性体可具有包括线型的、支化的和星状的各种大分子结构。还可加入其它一般用于橡胶配混的成分。

[0086] 橡胶组合物可包括填料如无机和有机填料。有机填料包括炭黑和淀粉。无机填料可包括二氧化硅、氢氧化铝、氢氧化镁、粘土(水合硅酸铝)和其混合物。

[0087] 可使用多种橡胶硫化剂,其包括基于硫或过氧化物的硫化体系。硫化剂描述于 20Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 365-468, (3rd Ed. 1982), 具体在 Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, 390-402 和 A. Y. Coran, Vulcanization in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (2nd Ed. 1989), 在此将其引入作为参考。硫化剂可单独或组合使用。

[0088] 其它可使用的成分包括促进剂、油类、蜡类、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、塑解剂和一种或多种另外的橡胶。

[0089] 这些胶料可用于形成轮胎组件如胎面、胎基(subtreads)、黑胎侧、胎体帘布外皮、胎边芯等等。在一个或多个实施方案中,将官能聚合物用于胎面配方中,这些胎面配方将包

含基于配方中总橡胶约 10wt% 到约 100wt% 的官能化聚合物。在其它实施方案中,胎面配方将包含基于配方中橡胶总重量约 35 到约 90wt% 的官能聚合物,在另外其它实施方案中,胎面配方将包含基于配方中橡胶总重量约 50 到 80wt% 的官能聚合物。可硫化组合物的制备和构造以及轮胎的硫化不受实施本发明的影响。

[0090] 在一个或多个实施方案中,可硫化橡胶组合物通过形成包含橡胶组分和填料的初始母炼胶来制备。该初始母炼胶可在约 25℃ 到约 125℃ 的起始温度和约 135℃ 到约 180℃ 的排出温度下混炼。为了防止早期硫化(也称作焦烧),该初始母炼胶一般不包含任何硫化剂。一旦将初始母炼胶进行加工,可在最终混炼阶段在低温下将硫化剂引入并共混入初始母炼胶,这不会引发硫化过程。任选地,也可在母炼胶混炼阶段和最终混炼阶段之间使用有时称作再炼的另外的混炼阶段。在此使用的橡胶配混技术和添加剂一般已知,如 Stephens, The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2nd Ed. 1973) 所公开。适用于二氧化硅-填充的轮胎配方的混炼条件和步骤也是公知的,正如美国专利号 5,227,425、5,719,207、5,717,022 和欧洲专利号 890,606 所描述,在此将所有这些引入作为参考。

[0091] 在轮胎制造中使用可硫化橡胶组合物的情况下,可按照包括标准橡胶成型、模塑和硫化方法的一般轮胎制造方法将这些组合物加工成轮胎组件。一般地,硫化作用可通过在模具中加热可硫化组合物而实现,例如将它加热到约 140 到约 180℃。硫化或交联的橡胶组合物可称作硫化产品,它通常包含三维的热固性聚合网络。其它成分如加工助剂和填料一般均匀地遍及硫化网络分散。可制得充气轮胎,如美国专利号 5,866,171、5,876,527、5,931,211 和 5,971,046 中讨论的,在此将它们引入作为参考。

[0092] 在某些实施方案中,本发明的官能化聚合物提供了具有有利的性能平衡的炭黑、炭黑/二氧化硅和二氧化硅填充的橡胶硫化产品。示例性的硫化产品显现出降低的滞后损失。在一些实施方案中,由本发明的官能化聚合物制备的填充的橡胶硫化产品还显现出降低的潘恩(Payne)效应。还可保持如由门尼粘度显示的聚合物加工性能。这些官能化聚合物可通过终止活性聚合物容易地制备。

[0093] 为了举例说明本发明的实施,制备并测试如下实施例。然而,这些实施例不应当视为限制本发明的范围。权利要求将用来定义本发明。

[0094] 实施例

[0095] 实施例 1:原硅酸四乙酯封端的对照聚合物的合成

[0096] 往装备有涡轮式搅拌器桨片的 19 升反应器中加入 5.09kg 己烷、己烷中的 34.0wt% 苯乙烯 1.20kg 和己烷中的 22.6wt% 丁二烯 7.24kg。在反应器中装入己烷中的 1.60M 丁基锂 11.06mL 和己烷中的 1.6M 2,2'-二(四氢呋喃基)丙烷 3.83mL,将物料温度控制在 49℃。在大约 1 小时后,将物料冷却到 32℃,并加入基于每摩尔丁基锂 1 摩尔的原硅酸乙酯。取出样品,在异丙醇中凝结并转鼓干燥。分离的聚合物具有以下性质: $M_n = 202.1\text{kg/mol}$, $M_w = 345.7\text{kg/mol}$, $T_g = -31.2^\circ\text{C}$ 。

[0097] 实施例 2:用 2-氨基乙醇处理的原硅酸四乙酯封端聚合物的合成

[0098] 将大约 400g 聚合物胶浆从实施例 1 中使用的 19 升反应器转移并置入 0.8L 氮气吹洗瓶中。往瓶中加入基于每摩尔丁基锂 1 摩尔的 2-氨基乙醇。然后将该瓶的内容物在异丙醇中凝结并转鼓干燥。分离的聚合物具有以下性质: $M_n = 201.1\text{kg/mol}$, $M_w = 322.1.7\text{kg/}$

mol, $T_g = -31.2^\circ\text{C}$ 。

[0099] 实施例3:用N-(3-氨基丙基)-N,N-二乙醇胺处理的原硅酸四乙酯封端聚合物的合成

[0100] 将大约400g胶浆从实施例1中使用的19升反应器转移并置入0.8L氮气吹洗瓶中。往瓶中加入基于每2摩尔丁基锂1摩尔的N-(3-氨基丙基)-N,N-二乙醇胺。然后将该瓶的内容物在异丙醇中凝结并转鼓干燥。分离的聚合物具有以下性质:

[0101] $M_n = 188.9\text{kg/mol}$, $M_w = 269.0\text{kg/mol}$, $T_g = -31.2^\circ\text{C}$ 。

[0102] 随后将实施例1-3得到的聚合物用于制造炭黑-二氧化硅填充的橡胶配混料。用于炭黑-二氧化硅配混料的配方列于表1中。每一配混料的混炼使用三阶段:初始、再炼和最终。使用65g班伯里混炼机进行所有混炼阶段。

[0103]

表1			
成分	实施例4 (以phr计的量)	实施例5 (以phr计的量)	实施例6 (以phr计的量)
初始混炼阶段			
来自实施例1的聚合物	100		
来自实施例2的聚合物		100	
来自实施例3的聚合物			100
炭黑	35	35	35
二氧化硅	30	30	30
抗氧化剂	0.95	0.95	0.95
硬脂酸	1.5	1.5	1.5
芳族油	10	10	10
总份数	177.45	177.45	177.45
再炼(remill)混炼阶段			
蜡上的60%硅烷保护剂 (60% Silane Shielding Agent on Wax)	4.57	4.57	4.57
总份数	182.02	182.02	182.02
最终混炼阶段			
硫	1.7	1.7	1.7
促进剂	2.25	2.25	2.25
氧化锌	2.5	2.5	2.5
总份数	188.47	188.47	188.47

[0104] 在初始混炼阶段,将聚合物与炭黑、二氧化硅、抗氧化剂、硬脂酸和芳族油混炼。对

于初始混炼阶段,混炼机操作条件为 60rpm 和 133℃。首先,将聚合物置于混炼机中,0.5 分钟后,将填料、抗氧化剂和芳族油加入。额外混炼 3 分钟后,加入硬脂酸。加入硬脂酸后,将配混料混炼大约 5-6 分钟。在初始混炼阶段末,混炼机的温度为约 165℃。然后将得到的配混料转移到在 60℃的温度下运行的开炼机中,在此处将它们压片并随后冷却至室温。

[0105] 在再炼混炼阶段期间,将硅烷保护剂加入来自初始混炼阶段的配混料中。再炼阶段开始时混炼机温度为 95℃,混炼机在 60rpm 下运行。将配混料混炼 3 分钟,直到配混料温度为 145℃。将样品转移到在 60℃的温度下运行的开炼机中,在此处将它们压片并随后冷却至室温。

[0106] 在最终混炼阶段,将硫化剂材料加入来自再炼混炼阶段的配混料中。最终混炼阶段开始时混炼机温度为 65℃,混炼机在 60rpm 下运行。将配混料各自混炼 2.5 分钟,直到配混料温度介于 90-95℃。将配混料压片成 Dynastat butons 和 15.24cm×15.24cm×0.19cm 的片。然后将这些样品使用热压机在标准模具中于 171℃下硫化 15 分钟。随后的配混料测试结果列于表 2。

表2			
性能	实施例4	实施例5	实施例6
ML ₁₊₄ (130℃)	79.3	82.2	79.7
T ₅ (min)	26.4	26.5	28.4
23℃下200%模量(Mpa)	10.53	11.00	11.11
23℃下断裂拉伸强度(Mpa)	16.22	16.31	15.32
23℃下断裂伸长(%)	279	270	255
Tanδ 5% E, 50℃(10Hz)	0.162	0.153	0.150
ΔG'(50℃) (MPa)*(10Hz)	2.403	2.198	1.890
Tanδ 0.5% E, 0℃(10Hz)	0.419	0.436	0.550
Shore A峰(23℃)	71.9	69.4	68.8

[0108] *ΔG' = G' (0.25% E) - G' (14.0% E)

[0109] 从表 2 可看出,与包含该烷氧基甲硅烷基官能化聚合物的配混料(实施例 4)相比,含有氨基醇处理过的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物的配混料(实施例 5 和 6)具有较低的 50℃下的 tan δ 值,更好的滚动阻力预测值。此外,实施例 5 和 6 的 ΔG' 值低于实施例 4 的 ΔG' 值,这表明潘恩 (Payne) 效应得以降低。另外,实施例 5 和 6 的 0℃下的 tan δ 值高于实施例 4 的该值,表明在湿路面上的牵引性能较好。

[0110] 不偏离本发明的范围和精神的各种各样的改进和改变对于本领域熟练技术人员是显而易见的。本发明并非恰好限定于此处提出的说明性的实施方案。