



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110139882 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201780079108.6

(22)申请日 2017.11.09

(30)优先权数据

62/419,575 2016.11.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/060863 2017.11.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/089635 EN 2018.05.17

(71)申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京

(72)发明人 金贤在 沃尔特·A·萨拉曼特

幸村宪明 史蒂文·罗

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

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

*C08F 293/00*(2006.01)

*C08F 8/00*(2006.01)

*C08L 9/00*(2006.01)

*C08L 53/00*(2006.01)

*C08C 19/00*(2006.01)

*C08F 36/06*(2006.01)

*C08F 36/08*(2006.01)

*C08F 4/54*(2006.01)

*C08F 2/38*(2006.01)

*B60C 1/00*(2006.01)

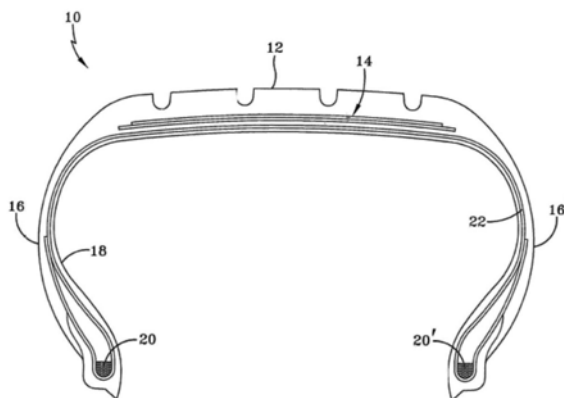
权利要求书3页 说明书29页 附图1页

### (54)发明名称

聚丁二烯和聚异戊二烯的高顺式-1,4嵌段共聚物

### (57)摘要

本发明提供了一种可硫化组合物,该可硫化组合物包含橡胶组分、填充剂和固化剂,其中所述橡胶组分包括聚丁二烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物,并且其中所述嵌段共聚物具有至少90%的顺式含量。



1. 一种可硫化组合物,所述可硫化组合物包含:  
橡胶组分,  
填充剂,和  
固化剂,  
其中所述橡胶组分包括聚丁二烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物,并且其中所述嵌段共聚物具有至少90%的顺式含量。
2. 根据权利要求1所述的可硫化组合物,其中所述聚丁二烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物为至少50重量%的所述橡胶组分。
3. 根据权利要求1所述的可硫化组合物,其中所述聚丁二烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物为100重量%的所述橡胶组分。
4. 根据权利要求1所述的可硫化组合物,其中所述嵌段共聚物具有约1,000g/mol至约1,200,000g/mol的数均分子量。
5. 根据权利要求1所述的可硫化组合物,其中所述嵌段共聚物具有约10,000g/mol至约1,000,000g/mol的数均分子量。
6. 根据权利要求1所述的可硫化组合物,其中所述嵌段共聚物具有150,000g/mol至约800,000g/mol的数均分子量。
7. 根据权利要求1至3中任一项所述的可硫化组合物,其中所述嵌段共聚物具有约90:10至约10:90的聚丁二烯与聚异戊二烯的比率。
8. 根据权利要求1至3中任一项所述的可硫化组合物,其中所述填充剂的量为约5至约200重量份/100重量份橡胶。
9. 根据权利要求1至3中任一项所述的可硫化组合物,其中所述填充剂的量为约10至约50重量份/100重量份橡胶。
10. 一种轮胎部件,所述轮胎部件由根据权利要求1至9中任一项所述的可硫化组合物制备。
11. 根据权利要求10所述的轮胎部件,其中所述轮胎部件为轮胎胎面。
12. 一种制备聚丁二烯和聚异戊二烯的高1,4-顺式嵌段共聚物的方法,所述方法包括:
  - (i) 通过组合第一单体和基于镧系元素的催化剂形成包含假活性聚合物的聚合混合物,其中所述基于镧系元素的催化剂包含
    - (a) 含镧系元素的化合物,
    - (b) 铝氧烷,
    - (c) 由式 $AlR_nX_{3-n}$ 定义的有机铝化合物,其中每个R单独为烃基团或取代的烃基团,每个X单独为氢原子、羧酸盐基团、醇盐基团或酚盐基团,并且其中n为1至3的整数,以及
    - (d) 含卤素的化合物;
  - (ii) 向包括假活性聚丁二烯聚合物的所述聚合混合物中添加第二单体,并且其中所述第一单体为1,3-丁二烯或异戊二烯并且所述第二单体与所述第一单体和1,3-丁二烯或异戊二烯不相同。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述基于镧系元素的催化剂为预先形成的催化剂。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述基于镧系元素的催化剂在稳定剂的存在下

预先形成。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述稳定剂为1,3-丁二烯。

16. 根据权利要求12至15中任一项所述的方法, 其中所述有机铝化合物为第一有机铝化合物, 并且所述基于镧系元素的催化剂还包含由所述式 $AlR_nX_{3-n}$ 定义的第二有机铝化合物, 其中每个R单独为烃基团或取代的烃基团, 每个X单独为氢原子、羧酸盐基团、醇盐基团或酚盐基团, 并且其中n为1至3的整数。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述第一有机铝化合物为二烷基氢化铝化合物。

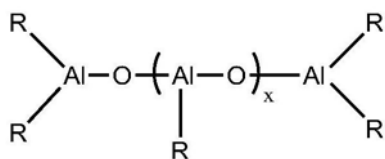
18. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述第二有机铝化合物为三烷基铝化合物。

19. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述含镧系元素的化合物为镧系元素羧酸盐。

20. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述含卤素的化合物为有机金属卤化物。

21. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述铝氧烷化合物为低聚线性铝氧烷。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述低聚线性铝氧烷由下式定义



其中x为1至约100, 并且其中每个R独立地为经由碳原子附接至铝原子的一价有机基团。

23. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述向包含假活性聚合物的所述聚合混合物中添加所述第二单体的步骤在大部分所述第一单体聚合之后进行。

24. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述向包含假活性聚合物的所述聚合混合物中添加所述第二单体的步骤在90%所述第一单体聚合之后进行。

25. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述方法还包括在所述第二单体基本上聚合之后添加另外的量的所述第一单体的步骤。

26. 根据权利要求12所述的方法, 其中所得嵌段共聚物具有约1,000g/mol至约1,200,000g/mol的数均分子量。

27. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述所得嵌段共聚物具有约10,000g/mol至约1,000,000g/mol的数均分子量。

28. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述所得嵌段共聚物嵌段共聚物具有150,000g/mol至约800,000g/mol的数均分子量。

29. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述所得嵌段共聚物嵌段共聚物具有约90:10至约10:90的聚丁二烯与聚异戊二烯的比率。

30. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述所得嵌段共聚物具有至少90%的顺式含量。

31. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述第一单体为1,3-丁二烯, 并且所述第二单体为异戊二烯。

32. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述第一单体为异戊二烯, 并且所述第二单体为1,3-丁二烯。

33. 一种制备聚丁二烯和聚异戊二烯的高1,4-顺式嵌段共聚物的方法, 所述方法包括:

(i) 使1,3-丁二烯与基于镧系元素的催化剂聚合以形成假活性聚合物, 其中所述基于

镧系元素的催化剂包含

- (a) 含镧系元素的化合物,
  - (b) 铝氧烷,
  - (c) 由式 $AlR_nX_{3-n}$ 定义的有机铝化合物,其中每个R单独为烃基团或取代的烃基团,每个X单独为氢原子、羧酸盐基团、醇盐基团或酚盐基团,并且其中n为1至3的整数,以及
  - (d) 含卤素的化合物;
- (ii) 使所述假活性聚合物与异戊二烯反应。

## 聚丁二烯和聚异戊二烯的高顺式-1,4嵌段共聚物

### 技术领域

[0001] 本发明的实施方案涉及聚丁二烯和聚异戊二烯的高1,4-顺式嵌段共聚物。

### 背景技术

[0002] 嵌段共聚物通常用于橡胶工业中。例如,嵌段共聚物可用作两种不相容聚合物的增容剂。通常,嵌段共聚物使用阴离子聚合技术来制备。用阴离子引发剂制备的聚合物表现出活性特征,因为聚合物链具有能够与另外的单体反应以供进一步链增长的活性末端。虽然阴离子聚合可以容易地生产嵌段共聚物,但该过程不能提供对聚合物微结构的严格控制,因此聚合物通常具有低或中等顺式-1,4-键含量。

[0003] 具有高顺式-1,4-键含量的聚合物具有低玻璃化转变温度( $T_g$ ),这样可以提供良好的低温特性。而且,高1,4-顺式聚合物具有优异的耐磨性和机械特性,诸如减少的切口增长。配位催化技术允许更好地控制聚合物微结构,并可用于制备具有高顺式-1,4-键含量的聚合物。在某些情况下,已发现通过配位催化剂制备的聚合物展示出一些活性特征,并且因此被称为假活性聚合物。配位聚合很复杂并且未被很好地理解,但据信通过涉及若干种化学组分的相互作用的化学机制起作用,并且通常还涉及自终止反应。在这些化学组分中,有引起链转移机制的反应物。因此,难以获得适于使用配位催化剂制备嵌段共聚物的反应条件。

[0004] 基于镧系元素的催化剂为用于生产轮胎工业的聚二烯的特别有用的配位催化剂。用基于镧系元素的催化剂体系生产的顺式-1,4-聚二烯通常具有线性主链,据信与用其他催化剂体系(诸如,基于钛的催化剂体系、基于钴的催化剂体系和基于镍的催化剂体系)制备的顺式-1,4-聚二烯相比,这种线性主链能够提供更好的拉伸特性、更高的耐磨性、更低的滞后和更好的抗疲劳性。因此,用基于镧系元素的催化剂制备的顺式-1,4-聚二烯特别适用于轮胎部件,诸如侧壁和胎面。

### 发明内容

[0005] 本发明的一个或多个实施方案提供了一种可硫化组合物,该可硫化组合物包含橡胶组分、填充剂和固化剂,其中橡胶组分包括聚丁二烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物,并且其中嵌段共聚物具有至少90%的顺式含量。

[0006] 本发明的其他实施方案提供了一种轮胎部件,该轮胎部件由包含橡胶组分、填充剂和固化剂的可硫化组合物制备,其中橡胶组分包括聚丁二烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物,并且其中嵌段共聚物具有至少90%的顺式含量。

[0007] 本发明的其他实施方案提供了一种制备聚丁二烯和聚异戊二烯的高1,4-顺式嵌段共聚物的方法,该方法包括(i)通过组合第一单体和基于镧系元素的催化剂形成包含假活性聚合物的聚合混合物,其中基于镧系元素的催化剂包含(a)含镧系元素的化合物、(b)铝氧烷、(c)由式 $AlR_nX_{3-n}$ 定义的有机铝化合物,其中每个R单独为烃基团或取代的烃基团,每个X单独为氢原子、羧酸盐基团、醇盐基团或酚盐基团,并且其中n为1至3的整数,以及(d)

含卤素的化合物；(ii) 向包含假活性聚丁二烯聚合物的聚合混合物中添加第二单体，并且其中第一单体为1,3-丁二烯或异戊二烯并且第二单体与第一单体和1,3-丁二烯或异戊二烯不相同。

[0008] 本发明的其他实施方案提供了一种制备聚丁二烯和聚异戊二烯的高1,4-顺式嵌段共聚物的方法，该方法包括(i) 使1,3-丁二烯与基于镧系元素的催化剂聚合以形成假活性聚合物，其中基于镧系元素的催化剂包含(a) 含镧系元素的化合物、(b) 铝氧烷、(c) 由式 $AlR_nX_{3-n}$ 定义的有机铝化合物，其中每个R单独为烃基团或取代的烃基团，每个X单独为氢原子、羧酸盐基团、醇盐基团或酚盐基团，并且其中n为1至3的整数，以及(d) 含卤素的化合物；(ii) 使假活性聚合物与异戊二烯反应。

## 附图说明

[0009] 图1为根据本发明的一个或多个实施方案的轮胎的剖视图。

## 具体实施方式

[0010] 本发明的实施方案至少部分地基于聚丁二烯和聚异戊二烯的高顺式-1,4-聚二烯嵌段共聚物的发现。已经出乎意料地发现，当单独硫化时或在存在其他弹性体的情况下，嵌段共聚物表现出耐磨性和较低滞后损失的有利的平衡。有利地，这些共聚物可使用基于镧系元素的催化剂体系来产生，所述催化剂体系包括用作链转移剂的烷基化剂，这允许聚合过程在商业上可行。虽然存在链转移剂在需要嵌段共聚物时显现了技术挑战，但现在出乎意料地发现，包括铝氧烷助催化剂有利地允许共轭二烯（例如，1,3-丁二烯和异戊二烯）的嵌段共聚。

### [0011] 聚合物特征

[0012] 嵌段共聚物包括具有两个或更多个嵌段的那些聚合物，其中嵌段包括在组成上相同的重复链节单元。例如，两嵌段聚合物包括A-B型嵌段共聚物，其可通过聚合第一单体（例如丁二烯）以产生第一嵌段，并且然后聚合第二单体（例如异戊二烯）以产生拴系到第一嵌段的第二嵌段来制备。多嵌段共聚物也可通过添加第一单体或第三单体（即第三共轭二烯）的后续添加物来制备。在其他实施方案中，可在聚合不同的单体之后添加第一单体或第二单体以提供重复嵌段（例如，产生A-B-A或A-B-A-B嵌段共聚物）。在一个具体示例中，可如上所述制备两嵌段共聚物，并且在聚合合适的量的第二单体之后，可添加第一单体以制备三嵌段或A-B-A型嵌段共聚物。然后可通过交替添加第一单体和第二单体来添加连续的嵌段。

[0013] 在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物可包括含有异戊二烯和丁二烯单元两者的锥形部分。在某些实施方案中，锥形部分被最小化；换言之，嵌段共聚物包括小于5重量%、更优选小于3重量%并且甚至更优选小于1重量%的锥形部分。在其他实施方案中，嵌段共聚物缺乏锥形部分。

[0014] 在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物的特征可在于它们的聚合物微结构。例如，在嵌段共聚物包括含有聚丁二烯嵌段和聚异戊二烯嵌段的嵌段共聚物时，聚丁二烯和聚异戊二烯嵌段的聚合物微结构可通过 $^{13}C$  NMR单独确定。在一个或多个实施方案中，这些嵌段共聚物可包括顺式-1,4-键含量大于60%、在其他实施方案中大于75%、在其他实施方案中大于90%、在其他实施方案中大于95%、在其他实施方案中大于96%、在其他实施方案中大

于97%并且在其他实施方案中大于98%的聚丁二烯片段或嵌段,其中百分比基于采用顺式-1,4-键的丁二烯链节单元数相对于丁二烯链节单元总数。在这些或其他实施方案中,嵌段共聚物可包括顺式-1,4-键含量小于100%、并且在其他实施方案中小于99%的聚丁二烯片段或嵌段。而且,嵌段共聚物可包括1,2-键含量小于7%、在其他实施方案中小于5%、在其他实施方案中小于2%并且在其他实施方案中小于1%的聚丁二烯片段或嵌段,其中百分比基于采用顺式-1,4-键的丁二烯链节单元数相对于丁二烯链节单元总数。嵌段内剩余部分的丁二烯链节单元可采用反式-1,4-键。

[0015] 在一个或多个实施方案中,这些嵌段共聚物可包括顺式-1,4-键含量大于60%、在其他实施方案中大于75%、在其他实施方案中大于90%、在其他实施方案中大于95%、在其他实施方案中大于96%、在其他实施方案中大于97%并且在其他实施方案中大于98%的聚异戊二烯片段或嵌段,其中百分比基于采用顺式-1,4-键的异戊二烯链节单元数相对于异戊二烯链节单元总数。在这些或其他实施方案中,嵌段共聚物可包括顺式-1,4-键含量小于100%、并且在其他实施方案中小于99%的聚异戊二烯片段或嵌段。而且,嵌段共聚物可包括3,4-乙烯基键含量小于6%、在其他实施方案中小于5%、在其他实施方案中小于4%并且在其他实施方案中小于2%的聚异戊二烯片段或嵌段,其中百分比基于采用3,4-乙烯基键的异戊二烯链节单元数相对于异戊二烯链节单元总数。嵌段内剩余部分的异戊二烯链节单元可主要采用反式-1,4-键,少量采用1,2-乙烯基键。

[0016] 在一个或多个实施方案中,这些嵌段共聚物的特征可在于聚丁二烯与聚异戊二烯的量的比率,该比率可通过 $^{13}\text{C}$  NMR确定。在一个或多个实施方案中,聚丁二烯与聚异戊二烯的比率可为约90:10至约10:90,在其他实施方案中为约80:20至约20:80,在其他实施方案中为约25:75至约75:25,在其他实施方案中为约30:70至约70:30,在其他实施方案中为约35:65至约65:35,并且在其他实施方案中为约40:60至约60:40。

[0017] 在一个或多个实施方案中,本发明的嵌段共聚物(例如,聚丁二烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物)的数均分子量( $M_n$ )可为约1,000g/mol至约1,200,000g/mol,在其他实施方案中为约10,000g/mol至约1,000,000g/mol,在其他实施方案中为约150,000g/mol至约800,000g/mol,在其他实施方案中为约200,000g/mol至约600,000g/mol,并且在其他实施方案中为约300,000g/mol至约500,000g/mol,如通过使用用聚苯乙烯标准物校准的凝胶渗透色谱法(GPC)确定的(以克/摩尔表示)。本发明的高1,4-顺式聚二烯嵌段共聚物的分子量分布或多分散性( $M_w/M_n$ )可为约1.5至约5.0,并且在其他实施方案中为约2.0至约4.0。在这些或其他实施方案中,本发明的高1,4-顺式聚二烯嵌段共聚物的 $M_w/M_n$ 可小于3.5,在其他实施方案中小于3.0,在其他实施方案中小于2.5,在其他实施方案中小于2.3,在其他实施方案中小于2.2,并且在其他实施方案中小于2.0。

[0018] 在一个或多个实施方案中,本发明的嵌段共聚物的特征在于聚丁二烯嵌段或片段的数均分子量( $M_n$ ),其可使用用聚苯乙烯标准物校准的凝胶渗透色谱法(GPC)并计算通过 $^{13}\text{C}$  NMR确定的聚丁二烯与聚异戊二烯的比率对聚丁二烯嵌段的贡献来确定。在一个或多个实施方案中,聚丁二烯嵌段的数均分子量( $M_n$ )可为约200g/mol至约800,000g/mol,在其他实施方案中为约1,000g/mol至约600,000g/mol,在其他实施方案中为约10,000g/mol至约400,000g/mol,并且在其他实施方案中为约50,000g/mol至约200,000g/mol。

[0019] 在一个或多个实施方案中,嵌段共聚物的特征在于聚异戊二烯嵌段或片段的数均

分子量 ( $M_n$ )，其可使用用聚苯乙烯标准物校准的凝胶渗透色谱法 (GPC) 并计算通过 $^{13}\text{C}$  NMR 确定的聚丁二烯与聚异戊二烯的比率对聚异戊二烯嵌段的贡献来确定。在一个或多个实施方案中，聚异戊二烯嵌段的数均分子量 ( $M_n$ ) 可为约200g/mol至约800,000g/mol，在其他实施方案中为约1,000g/mol至约600,000g/mol，在其他实施方案中为约10,000g/mol至约400,000g/mol，并且在其他实施方案中为约50,000g/mol至约200,000g/mol。

[0020] 在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物可含有不饱和基团。在这些或其他实施方案中，嵌段共聚物为可硫化的。在一个或多个实施方案中，嵌段共聚物可以具有两个玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。具有两个玻璃化转变温度的聚合物与嵌段共聚物一致，与具有单个玻璃化转变温度的无规共聚物相反。在这些或其他实施方案中，本发明的嵌段共聚物的第一玻璃化转变温度可介于约-80°C和-40°C之间，在其他实施方案中介于约-75°C和-50°C之间，并且在其他实施方案中介于约-70°C和-60°C之间。在一个或多个实施方案中，本发明的嵌段共聚物的第二玻璃化转变温度可介于约-125°C和-85°C之间，在其他实施方案中介于约-115°C和-95°C之间，并且在其他实施方案中介于约-110°C和-100°C之间。

[0021] 在一个或多个实施方案中，可通过用官能化剂处理反应性嵌段共聚物在嵌段共聚物链端上赋予官能团。具有官能性端基的聚合物链的百分比取决于各种因素，诸如催化剂或引发剂的类型、单体的类型、成分的纯度、聚合温度、单体转化和许多其它因素。在一个或多个实施方案中，至少约10%的聚合物链具有官能性端基，在其它实施方案中至少约20%的聚合物链具有官能性端基，在其它实施方案中至少约30%的聚合物链具有官能性端基，在其它实施方案中至少约40%的聚合物链具有官能性端基，在其它实施方案中至少约50%的聚合物链具有官能性端基，并且在其它实施方案中至少约60%的聚合物链具有官能性端基。

#### [0022] 工业适用性

[0023] 有利地，本发明的嵌段共聚物特别适用于制备可以用来制造轮胎部件的橡胶组合物。橡胶配混技术和其中采用的添加剂大体在“The Compounding and Vulcanization of Rubber”, Rubber Technology (第2版, 1973年) 中公开。橡胶组合物 (也可称为可硫化组合物) 可包括橡胶组分、填充剂和固化剂。在一个或多个实施方案中，橡胶组合物可包括其他组分，包括但不限于固化活化剂、固化促进剂、油、树脂、其他增塑剂、颜料、帘线粘附促进剂、脂肪酸、氧化锌、氧化镁和胶溶剂。

[0024] 可以通过单独使用嵌段共聚物或与其他弹性体 (即，可以被硫化形成具有橡胶或弹性体特性的组合物的聚合物) 一起作为可硫化组合物的橡胶组分来制备橡胶组合物。可使用的其他弹性体包括天然橡胶和合成橡胶。合成橡胶通常来源于共轭二烯单体的聚合、共轭二烯单体与其他单体诸如乙烯基取代的芳香族单体的共聚、或乙烯与一种或多种 $\alpha$ -烯烃和任选地一种或多种二烯单体的共聚。在某些实施方案中，在另一种弹性体与聚丁二烯和聚异戊二烯的高1,4-顺式嵌段共聚物一起采用时，弹性体仅包括聚丁二烯和聚异戊二烯的高1,4-顺式嵌段共聚物和第二弹性体。

[0025] 可与嵌段共聚物一起采用的示例性弹性体包括天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯-共-异戊二烯、氯丁橡胶、聚(乙烯-共-丙烯)、聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚(苯乙烯-共-异戊二烯)、聚(苯乙烯-共-异戊二烯-共-丁二烯)、聚(乙烯-共-丙烯-共-二烯)、聚硫橡胶、丙烯酸橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、表氯醇橡胶及其混合物。这些弹性体可具

有各种各样的大分子结构,包括线性、支化和星形结构。

[0026] 橡胶组合物可以包含填充剂,诸如无机和有机填充剂。有机填充剂的示例包括炭黑和淀粉。无机填充剂的示例包括二氧化硅、氢氧化铝、氢氧化镁、云母、滑石(水合硅酸镁)和粘土(水合硅酸铝)。炭黑和二氧化硅为在制造轮胎中最常用的填充剂。在某些实施方案中,可有利地采用不同填充剂的混合物。

[0027] 在一个或多个实施方案中,炭黑包括炉黑、槽黑和灯黑。更具体的炭黑示例包括超耐磨炉黑、中超耐磨炉黑、高耐磨炉黑、快挤出炉黑、细炉黑、半增强炉黑、中等加工槽黑、难加工槽黑、导电槽黑和乙炔黑。

[0028] 在特定实施方案中,炭黑的表面积(EMSA)可为至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ ,并且在其他实施方案中为至少 $35\text{m}^2/\text{g}$ ;表面积值可通过ASTM D-1765使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)技术确定。炭黑可呈粒状形式或非粒状絮状形式。炭黑的优选形式可取决于用于混合橡胶化合物的混合设备的类型。

[0029] 可以使用的一些可商购获得的二氧化硅包括Hi-Sil<sup>TM</sup>215、Hi-Sil<sup>TM</sup>233和Hi-Sil<sup>TM</sup>190(宾夕法尼亚州匹兹堡的PPG工业公司(PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pa.))。可商购获得的二氧化硅的其他供应商包括马里兰州巴尔的摩市的格雷斯戴维森公司(Grace Davison (Baltimore, Md.))、新泽西州帕西潘尼的德固萨公司(Degussa Corp. (Parsippany, N.J.))、新泽西州克兰拜瑞的Rhodia Silica Systems (Rhodia Silica Systems (Cranbury, N.J.))和新泽西州爱迪生的J.M.休伯联合公司(J.M. Huber Corp. (Edison, N.J.))。

[0030] 在一个或多个实施方案中,二氧化硅可通过其表面积进行表征,表面积给出其增强特性的量度。Brunauer、Emmet和Teller(“BET”)方法(J. Am. Chem. Soc., 第60卷,第309页起中所述的方法)为用于确定表面积的公认方法。二氧化硅的BET表面积通常小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。表面积的有用范围包括约32至约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、约100至约 $250\text{mm}^2/\text{g}$ 和约150至约 $220\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0031] 二氧化硅的pH通常为约5至约7或略高于7,或在其他实施方案中为约5.5至约6.8。

[0032] 在一个或多个实施方案中,当采用二氧化硅作为填充剂(单独或与其他填充剂组合)时,可在混合期间向橡胶组合物添加偶联剂和/或遮蔽剂以便增强二氧化硅与弹性体的相互作用。可用的偶联剂和遮蔽剂在美国专利No. 3,842,111、No. 3,873,489、No. 3,978,103、No. 3,997,581、No. 4,002,594、No. 5,580,919、No. 5,583,245、No. 5,663,396、No. 5,674,932、No. 5,684,171、No. 5,684,172、No. 5,696,197、No. 6,608,145、No. 6,667,362、No. 6,579,949、No. 6,590,017、No. 6,525,118、No. 6,342,552和No. 6,683,135中公开,这些专利以引用方式并入本文。

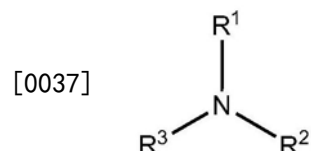
[0033] 可采用多种橡胶固化剂(也称为硫化剂或固化剂),包括基于硫或过氧化物的固化体系。固化剂在以下文献中有所描述:Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第20卷,第365-468页(第3版,1982年),特别是在Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, 第390-402页,以及A.Y. Coran, Vulcanization, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering(第2版,1989年),这些文献以引用方式并入本文。硫化剂可单独使用或组合使用。固化剂也可以与固化助剂或补充固化过程的其他化合物(诸如促进剂或抑制剂)一起使用。就这一点而言,也可参考固化组合件。

[0034] 也可将通常用于橡胶配混的其他成分添加至橡胶组合物中。这些成分包括促进

剂、促进剂活化剂、油、增塑剂、蜡、焦烧抑制剂、加工助剂、氧化锌、增粘树脂、增强树脂、脂肪酸(诸如硬脂酸)、塑解剂和抗降解剂(诸如抗氧化剂和抗臭氧剂)。在特定实施方案中,所采用的油包括通常用作增量油的那些。这些油的示例包括石蜡油、芳香族油、环烷油、除蓖麻油之外的植物油和低PCA油(包括MES、TDAE、SRAE)、重环烷油。由于这些油为非挥发性的,因此它们通常不需要分离并保持掺入聚合物中。

[0035] 在一个或多个实施方案中,橡胶组合物可包括叔胺或叔胺盐。已经发现,包括本发明的嵌段共聚物以及叔胺或叔胺盐的硫化橡胶表现出有利的耐磨性,同时保持同时保持有利的滞后损失水平。据信,嵌段共聚物可与叔胺或叔胺盐协同相互作用。

[0036] 在一个或多个实施方案中,叔胺化合物可由下式定义



[0038] 其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 各自单独为一价有机基团。在一个或多个实施方案中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 和/或 $\text{R}^3$ 可为具有约8至约20个碳原子、在其他实施方案中约10至约18个碳原子并且在其他实施方案中约12至约16个碳原子的烃基团。在这些或其他实施方案中,烃基团可以为线性烃基团。如本领域技术人员将理解的,可例如通过使叔胺与酸反应来制备叔胺盐。在这些或其他实施方案中,叔胺可包括抗衡离子,特别是酸的共轭碱。

[0039] 在一个或多个实施方案中,在叔胺为叔胺盐的情况下,叔胺盐可包括抗衡离子。合适的抗衡离子包括羧酸盐、卤素原子、膦酸盐和磷酸盐。合适的羧酸盐的示例包括硬脂酸盐、柠檬酸盐和叔碳酸盐。

[0040] 叔胺的具体示例包括二甲基辛胺、二甲基壬胺、二甲基癸胺、二甲基十一烷基胺、二甲基十二烷基胺、二甲基十三烷基胺、二甲基十四烷基胺、二甲基十五烷基胺、二甲基十六烷基胺、二甲基二十烷基胺、二乙基辛胺、二乙基壬胺、二乙基癸胺、二乙基十一烷基胺、二乙基十二烷基胺、二乙基十三烷基胺、二乙基十四烷基胺、二乙基十五烷基胺、二乙基十六烷基胺、二乙基二十烷基胺、二正丙基辛胺、二正丙基壬胺、二正丙基癸胺、二正丙基十一烷基胺、二正丙基十二烷基胺、二正丙基十三烷基胺、二正丙基十四烷基胺、二正丙基十五烷基胺、二正丙基十六烷基胺、二正丙基二十烷基胺、二异丙基辛胺、二异丙基壬胺、二异丙基癸胺、二异丙基十一烷基胺、二异丙基十二烷基胺、二异丙基十三烷基胺、二异丙基十四烷基胺、二异丙基十五烷基胺、二异丙基十六烷基胺、二异丙基二十烷基胺、甲基乙基辛胺、甲基乙基壬胺、甲基乙基癸胺、甲基乙基十一烷基胺、甲基乙基十二烷基胺、甲基乙基十三烷基胺、甲基乙基十四烷基胺、甲基乙基十五烷基胺、甲基乙基十六烷基胺、甲基乙基二十烷基胺、甲基异丙基辛胺、甲基异丙基壬胺、甲基异丙基癸胺、甲基异丙基十一烷基胺、甲基异丙基十二烷基胺、甲基异丙基十三烷基胺、甲基异丙基十四烷基胺、甲基异丙基十五烷基胺、甲基异丙基十六烷基胺、甲基异丙基二十烷基胺、异丙基乙基辛胺、异丙基乙基壬胺、异丙基乙基癸胺、异丙基乙基十一烷基胺、异丙基乙基十二烷基胺、异丙基乙基十三烷基胺、异丙基乙基十四烷基胺、异丙基乙基十五烷基胺、异丙基乙基十六烷基胺和异丙基乙基二十烷基胺。

[0041] 叔胺盐的具体示例包括二甲基辛基硬脂酸铵、二甲基壬基硬脂酸铵、二甲基癸基

[illegible]

基十六烷基叔碳酸铵、甲基异丙基二十烷基叔碳酸铵、异丙基乙基辛基叔碳酸铵、异丙基乙基壬基叔碳酸铵、异丙基乙基癸基叔碳酸铵、异丙基乙基十一烷基叔碳酸铵、异丙基乙基十二烷基叔碳酸铵、异丙基乙基十三烷基叔碳酸铵、异丙基乙基十四烷基叔碳酸铵、异丙基乙基十五烷基叔碳酸铵、异丙基乙基十六烷基叔碳酸铵、异丙基乙基二十烷基叔碳酸铵、二甲基辛基氯化铵、二甲基壬基氯化铵、二甲基癸基氯化铵、二甲基十一烷基氯化铵、二甲基十二烷基氯化铵、二甲基十三烷基氯化铵、二甲基十四烷基氯化铵、二甲基十五烷基氯化铵、二甲基十六烷基氯化铵、二甲基二十烷基氯化铵、二乙基辛基氯化铵、二乙基壬基氯化铵、二乙基癸基氯化铵、二乙基十一烷基氯化铵、二乙基十二烷基氯化铵、二乙基十三烷基氯化铵、二乙基十四烷基氯化铵、二乙基十五烷基氯化铵、二乙基十六烷基氯化铵、二乙基二十烷基氯化铵、二正丙基辛基氯化铵、二正丙基壬基氯化铵、二正丙基癸基氯化铵、二正丙基十一烷基氯化铵、二正丙基十二烷基氯化铵、二正丙基十三烷基氯化铵、二正丙基十四烷基氯化铵、二正丙基十五烷基氯化铵、二正丙基十六烷基氯化铵、二正丙基二十烷基氯化铵、二异丙基辛基氯化铵、二异丙基壬基氯化铵、二异丙基癸基氯化铵、二异丙基十一烷基氯化铵、二异丙基十二烷基氯化铵、二异丙基十三烷基氯化铵、二异丙基十四烷基氯化铵、二异丙基十五烷基氯化铵、二异丙基十六烷基氯化铵、二异丙基二十烷基氯化铵、甲基乙基辛基氯化铵、甲基乙基壬基氯化铵、甲基乙基癸基氯化铵、甲基乙基十一烷基氯化铵、甲基乙基十二烷基氯化铵、甲基乙基十三烷基氯化铵、甲基乙基十四烷基氯化铵、甲基乙基十五烷基氯化铵、甲基乙基十六烷基氯化铵、甲基乙基二十烷基氯化铵、甲基异丙基辛基氯化铵、甲基异丙基壬基氯化铵、甲基异丙基癸基氯化铵、甲基异丙基十一烷基氯化铵、甲基异丙基十二烷基氯化铵、甲基异丙基十三烷基氯化铵、甲基异丙基十四烷基氯化铵、甲基异丙基十五烷基氯化铵、甲基异丙基十六烷基氯化铵、甲基异丙基二十烷基氯化铵、异丙基乙基辛基氯化铵、异丙基乙基壬基氯化铵、异丙基乙基癸基氯化铵、异丙基乙基十一烷基氯化铵、异丙基乙基十二烷基氯化铵、异丙基乙基十三烷基氯化铵、异丙基乙基十四烷基氯化铵、异丙基乙基十五烷基氯化铵、异丙基乙基十六烷基氯化铵和异丙基乙基二十烷基氯化铵。

[0042] 在一个或多个实施方案中,基于组合物的总重量,橡胶组合物包括至少20重量%、在其他实施方案中至少30重量%并且在其他实施方案中至少40重量%的橡胶组分。在这些或其他实施方案中,基于组合物的总重量,橡胶组合物包括至多90重量%、在其他实施方案中至多70重量%并且在其他实施方案中至多60重量%的橡胶组分。在一个或多个实施方案中,基于组合物的总重量,橡胶组合物包括约20重量%至约90重量%、在其他实施方案中约30重量%至约70重量%并且在其他实施方案中约40重量%至约60重量%的橡胶组分。

[0043] 在或多个实施方案中,橡胶组合物的特征可在于橡胶组合物的总橡胶组分中的嵌段共聚物的量。总橡胶组分含量可被描述为与嵌段共聚物和橡胶组合物中使用的任何另外的弹性体的总重量相比嵌段共聚物的重量的量。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物可包括基本上为嵌段共聚物的总橡胶组分含量。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物可包括为至少50%嵌段共聚物、在其他实施方案中为至少60%嵌段共聚物、在其他实施方案中为至少70%嵌段共聚物、在其他实施方案中为至少80%嵌段共聚物、在其他实施方案中为至少90%嵌段共聚物、在其他实施方案中为至少95%嵌段共聚物并且在其他实施方案中为至少99%嵌段共聚物的总橡胶组分含量。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物可包括为约50%至约100%嵌段共聚物、在其他实施方案中为约80%至约99%嵌段共聚物,在其他实施

方案中为约90%至约95%嵌段共聚物的总橡胶组分含量。在一个或多个实施方案中,嵌段共聚物为橡胶组合物中使用的唯一弹性体。

[0044] 在一个或多个实施方案中,橡胶组合物中采用的填充剂的总量可包括至少5、在其他实施方案中至少10、在其他实施方案中至少25并且在其他实施方案中至少40重量份/100重量份橡胶(phr)。在这些或其他实施方案中,橡胶组合物中采用的填充剂的总量可包括至多200、在其他实施方案中至多120、在其他实施方案中至多60phr并且在其他实施方案中至多50phr。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物中采用的填充剂的总量可包括约5至约200、在其他实施方案中约10至约50、在其他实施方案中约25至约120并且在其它实施方案中约40至约60phr。

[0045] 在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括至少0、在其他实施方案中至少10并且在其他实施方案中至少20重量份(pbw)的炭黑/100重量份橡胶(phr)。在这些或其他实施方案中,橡胶组合物包括至多200、在其他实施方案中至多100并且在其他实施方案中至多70pbw的炭黑phr。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括约0至约200、在其他实施方案中约10至约100并且在其他实施方案中约20至约70pbw的炭黑phr。

[0046] 在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括至少5、在其他实施方案中至少25并且在其他实施方案中至少50重量份(pbw)的二氧化硅/100重量份橡胶(phr)。在这些或其他实施方案中,橡胶组合物包括至多200、在其他实施方案中至多130并且在其他实施方案中至多80pbw的二氧化硅phr。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括约5至约200、在其他实施方案中约25至约130并且在其他实施方案中约50至约80pbw的二氧化硅phr。

[0047] 在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括至少1、在其他实施方案中至少2并且在其他实施方案中至少5重量份(pbw)的二氧化硅偶联剂/100重量份二氧化硅。在这些或其他实施方案中,橡胶组合物包括至多20、在其他实施方案中至多15并且在其他实施方案中至多10pbw的二氧化硅偶联剂/100重量份二氧化硅。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括约1至约20、在其他实施方案中约2至约15并且在其他实施方案中约5至约10pbw的二氧化硅偶联剂/100重量份二氧化硅。

[0048] 在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括至少0、在其他实施方案中至少5并且在其他实施方案中至少7重量份(pbw)的二氧化硅分散剂/100重量份二氧化硅。在这些或其他实施方案中,橡胶组合物包括至多20、在其他实施方案中至多16并且在其他实施方案中至多12pbw的二氧化硅分散剂/100重量份二氧化硅。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括约0至约20、在其他实施方案中约5至约16并且在其他实施方案中约7至约12pbw的二氧化硅分散剂/100重量份二氧化硅。

[0049] 在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括至少0、在其他实施方案中至少10并且在其他实施方案中至少20重量份(pbw)油/100重量份橡胶(phr)。在这些或其他实施方案中,橡胶组合物包括至多35、在其他实施方案中至多25并且在其他实施方案中至多20pbw的油phr。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物包括约0至约35、在其他实施方案中约0至约25并且在其他实施方案中约0至约20pbw的油phr。

[0050] 嵌段共聚物可特别适用于卡车或公共汽车轮胎(TBR)的胎面组合物。在一个或多个实施方案中,在采用橡胶燃烧用于TBR的胎面的情况下,橡胶组合物包括约10至约100、在其他实施方案中约20至约80并且在其他实施方案中约30至约65pbw的炭黑phr。在这些或其

他实施方案中,橡胶组合物包括约0至约20、在其他实施方案中约0至约15并且在其他实施方案中约0至约10pbw的油phr。在这些或其他实施方案中,橡胶组合物包括约0至约100、在其他实施方案中约0至约70并且在其他实施方案中约0至约35pbw的二氧化硅phr。

[0051] 橡胶组合物中采用的叔胺或叔胺盐的量可按照重量份/100重量份橡胶(phr)来描述。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物中采用的叔胺或叔胺盐的量可为至少1重量份、在其他实施方案中至少2重量份并且在其他实施方案中至少2.5重量份/100重量份橡胶(phr)。在这些或其他实施方案中,橡胶组合物中采用的叔胺或叔胺盐的量可为至多10重量份、在其他实施方案中至多7.5重量份并且在其他实施方案中至多5重量份/100重量份橡胶(phr)。在一个或多个实施方案中,橡胶组合物中采用的叔胺或叔胺盐的量可为约1至约10重量份、在其他实施方案中约2至约7.5重量份并且在其他实施方案中约2.5至约5重量份/100重量份橡胶(phr)。

#### [0052] 用于制造轮胎的过程

[0053] 橡胶组合物的所有成分均可以用标准混合设备(诸如Banbury或Brabender混合机、挤出机、捏合机和双辊开炼机)进行混合。在一个或多个实施方案中,在两个或更多个阶段中混合所述成分。在第一阶段(常称为母料混合阶段)中,制备所谓的母料,其通常包括橡胶组分和填充剂(以及任选地叔胺或叔胺盐)。为防止过早硫化(也称焦烧),母料可不含硫化剂。母料可在约25℃至约125℃的起始温度与约135℃至约180℃的排出温度下混合。一旦制备母料,就可在最终混合阶段中引入硫化剂并将其混合到母料中,这通常在相对低温度下进行,以便减少过早硫化的机会。任选地,可在母料混合阶段与最终混合阶段之间采用另外的混合阶段,有时称为再炼。在橡胶组合物包含二氧化硅作为填充剂的情况下,通常采用一个或多个再炼阶段。可在这些再炼过程中添加包括本发明的聚合物的各种成分。

[0054] 特别适于由二氧化硅填充的轮胎配方的混合程序和条件在美国专利No.5,227,425、No.5,719,207和No.5,717,022以及欧洲专利No.890,606中有所描述,这些专利以引用方式并入本文。在一个实施方案中,通过在基本上不存在偶联剂和遮蔽剂的情况下包含本发明的聚合物和二氧化硅来制备初始母料。

[0055] 当所述橡胶组合物用于制造轮胎时,可根据普通的轮胎制造技术(包括标准橡胶成型、模制和固化技术)将这些组合物加工成轮胎部件。通常,通过在模具中加热可硫化组合物来实现硫化;例如,可将其加热至约140℃至约180℃。固化或交联的橡胶组合物可被称为硫化产品,其通常含有热固性的三维聚合物网络。其他成分(诸如填充剂和加工助剂)可均匀地分散在整个交联网络中。充气轮胎可如美国专利No.5,866,171、No.5,876,527、No.5,931,211和No.5,971,046中所讨论的那样来制备,这些专利以引用方式并入本文。

[0056] 由嵌段共聚物制备的橡胶组合物可用于形成轮胎部件。在一个或多个实施方案中,本发明的各方面可以参考图1进行描述。具体如图1所示,轮胎10包括胎面部分12、带束层组合件14(其可包括多个带束(未示出))、一对侧壁16,16'、内衬18以及一对轴向间隔开的胎圈部分20,20'。帘布层22在胎圈部分20,20'之间延伸。卡车和公共汽车轮胎(TBR)通常具有带束层组合件14,其包括比乘用车轮胎(PSR)更多的带束。如技术人员将理解的,轮胎10还可包括未示出的各种其他部件,诸如但不限于胎面肩部、帽帘布层、带束楔和带束肩部。可由嵌段共聚物制备的合适的轮胎部件包括轮胎胎面。

#### [0057] 顺式-1,4嵌段共聚物的合成

[0058] 在一个或多个实施方案中,可通过在存在包括铝氧烷助催化剂的基于镧系元素的催化剂体系的情况下顺序聚合第一单体和第二单体来制备高顺式-1,4-聚二烯嵌段共聚物。虽然第一单体和第二单体被描述为1,3-丁二烯和异戊二烯,但是可采用其他单体。

[0059] 在一个或多个实施方案中,第一单体和第二单体选自共轭二烯。在一个或多个实施方案中,共轭二烯可选自1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯和2,4-己二烯。两种或更多种共轭二烯的混合物也可以用于共聚中。技术人员将理解,顺序单体进料可以选自任何一种或多种共轭二烯单体,只要顺序进料为不同的,从而产生彼此相邻的不同嵌段。在特定实施方案中,产生的高顺式-1,4-聚二烯嵌段共聚物包括高顺式-1,4-聚丁二烯嵌段和高顺式-1,4-聚异戊二烯嵌段。

[0060] 在一个或多个实施方案中,所采用的催化剂体系包括(a)含镧系元素的化合物、铝氧烷、有机铝化合物和含卤素的化合物。在这些或其他实施方案中,除上述成分或组分之外,还可采用其他有机金属化合物、路易斯碱和/或催化剂改性剂。例如,在一个实施方案中,可采用含镍的化合物作为分子量调节剂,如美国专利6,699,813中所公开的,该专利以引用方式并入本文。在一个或多个实施方案中,催化剂体系为预先形成的基于镧系元素的催化剂体系。在其他实施方案中,催化剂体系为原位形成的基于镧系元素的催化剂体系。

[0061] 含镧系元素的化合物

[0062] 如上所述，本发明中所采用的基于镧系元素的催化剂体系可包含含镧系元素的化合物。可用于本发明中的含镧系元素的化合物为那些包含镧、铈、钕、钐、铕、钆、铈、钇、铽、镱、镱、铟、铪、铌、钼、锆、铪、铪、铪、铪和铪中的至少一种原子的化合物。在一个实施方案中，这些化合物可包含铈、镧、钐或铈。如本文所用，术语“铈”应表示从独居石砂获得的稀土元素的商用混合物。此外，可用于本发明的含镧系元素的化合物可以呈镧系元素单质的形式。

[0063] 在含镧系元素的化合物中的镧系元素原子可以为各种氧化态,包括但不限于0、+2、+3和+4氧化态。在一个实施方案中,可采用其中镧系元素原子处于+3氧化态的三价含镧系元素的化合物。合适的含镧系元素化合物包括但不限于镧系元素羧酸盐、镧系元素有机磷酸盐、镧系元素有机膦酸盐、镧系元素有机次膦酸盐、镧系元素氨基甲酸盐、镧系元素二硫代氨基甲酸盐、镧系元素黄原酸盐、镧系元素 $\beta$ -二酮酸盐、镧系元素醇盐或酚盐、镧系元素卤化物、镧系元素假卤化物、镧系元素卤氧化物和有机镧系元素化合物。

[0064] 在一个或多个实施方案中,所述含镧系元素的化合物可溶于诸如芳香族烃、脂族烃或脂环族烃的烃溶剂中。然而,不溶于烃的含镧系元素的化合物也可用于本发明中,因为它们可以在聚合介质中悬浮以形成催化活性物质。

[0065] 为了便于说明,可用的含镧系元素的化合物的进一步的讨论将集中在钆化合物上,但本领域的技术人员将能够选择基于其它镧系元素金属的类似化合物。

[0066] 合适的羧酸铵包括但不限于甲酸铵、乙酸铵、丙烯酸铵、甲基丙烯酸铵、戊酸铵、葡萄糖酸铵、柠檬酸铵、富马酸铵、乳酸铵、马来酸铵、草酸铵、2-乙基己酸铵、新癸酸铵(也称叔碳酸铵)、环烷酸铵、硬脂酸铵、油酸铵、苯甲酸铵和吡啶甲酸铵。

[0067] 合适的有机磷酸铈包括但不限于二丁基磷酸铈、二戊基磷酸铈、二己基磷酸铈、二庚基磷酸铈、二辛基磷酸铈、双(1-甲基庚基)磷酸铈、双(2-乙基己基)磷酸铈、二癸基磷酸铈、双十二烷基磷酸铈、双十八烷基磷酸铈、二油基磷酸铈、二苯基磷酸铈、双(对-壬基苯

基)磷酸钕、丁基(2-乙基己基)磷酸钕、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)磷酸钕和(2-乙基己基)(对-壬基苯基)磷酸钕。

[0068] 合适的有机膦酸钕包括但不限于丁基膦酸钕、戊基膦酸钕、己基膦酸钕、庚基膦酸钕、辛基膦酸钕、(1-甲基庚基)膦酸钕、(2-乙基己基)膦酸钕、癸基膦酸钕、十二烷基膦酸钕、十八烷基膦酸钕、油基膦酸钕、苯基膦酸钕、(对-壬基苯基)膦酸钕、丁基丁基膦酸钕、戊基戊基膦酸钕、己基己基膦酸钕、庚基庚基膦酸钕、辛基辛基膦酸钕、(1-甲基庚基)(1-甲基庚基)膦酸钕、(2-乙基己基)(2-乙基己基)膦酸钕、癸基癸基膦酸钕、十二烷基十二烷基膦酸钕、十八烷基十八烷基膦酸钕、油基油基膦酸钕、苯基苯基膦酸钕、(对-壬基苯基)(对-壬基苯基)膦酸钕、丁基(2-乙基己基)膦酸钕、(2-乙基己基)丁基膦酸钕、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)膦酸钕、(2-乙基己基)(1-甲基庚基)膦酸钕、(2-乙基己基)(对-壬基苯基)膦酸钕和(对-壬基苯基)(2-乙基己基)膦酸钕。

[0069] 合适的有机次膦酸钕包括但不限于丁基次膦酸钕、戊基次膦酸钕、己基次膦酸钕、庚基次膦酸钕、辛基次膦酸钕、(1-甲基庚基)次膦酸钕、(2-乙基己基)次膦酸钕、癸基次膦酸钕、十二烷基次膦酸钕、十八烷基次膦酸钕、油基次膦酸钕、苯基次膦酸钕、(对-壬基苯基)次膦酸钕、二丁基次膦酸钕、二戊基次膦酸钕、二己基次膦酸钕、二庚基次膦酸钕、二辛基次膦酸钕、双(1-甲基庚基)次膦酸钕、双(2-乙基己基)次膦酸钕、二癸基次膦酸钕、双十二烷基次膦酸钕、双十八烷基次膦酸钕、二油基次膦酸钕、二苯基次膦酸钕、双(对-壬基苯基)次膦酸钕、丁基(2-乙基己基)次膦酸钕、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)次膦酸钕和(2-乙基己基)(对-壬基苯基)次膦酸钕。

[0070] 合适的氨基甲酸钕包括但不限于二甲基氨基甲酸钕、二乙基氨基甲酸钕、二异丙基氨基甲酸钕、二丁基氨基甲酸钕和二苄基氨基甲酸钕。

[0071] 合适的二硫代氨基甲酸钕包括但不限于二甲基二硫代氨基甲酸钕、二乙基二硫代氨基甲酸钕、二异丙基二硫代氨基甲酸钕、二丁基二硫代氨基甲酸钕和二苄基二硫代氨基甲酸钕。

[0072] 合适的黄原酸钕包括但不限于甲基黄原酸钕、乙基黄原酸钕、异丙基黄原酸钕、丁基黄原酸钕和苄基黄原酸钕。

[0073] 合适的 $\beta$ -二酮酸钕包括但不限于乙酰基丙酮酸钕、三氟乙酰基丙酮酸钕、六氟乙酰基丙酮酸钕、苯甲酰丙酮酸钕和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸钕。

[0074] 合适的醇钕或酚钕包括但不限于甲醇钕、乙醇钕、异丙醇钕、2-乙基己醇钕、苯氧化钕、壬基苯氧化钕和萘氧化钕。

[0075] 合适的卤化钕包括但不限于氟化钕、氯化钕、溴化钕和碘化钕。合适的假卤化钕包括但不限于氰化钕、氰酸钕、硫代氰酸钕、叠氮化钕和亚铁氰化钕。合适的卤氧化钕包括但不限于氟氧化钕、氯氧化钕和溴氧化钕。路易斯碱,诸如四氢呋喃(“THF”)可以用作助剂以帮助这类钕化合物溶于惰性有机溶剂中。在采用镧系元素卤化物、镧系元素卤氧化物或其他含有卤素原子的含镧系元素化合物的情况下,所述含镧系元素化合物还可任选地提供基于镧系元素的催化剂体系中的全部或部分卤素源。

[0076] 如本文所用,术语有机镧系元素化合物是指含有至少一个镧系元素-碳键的任何含镧系元素的化合物。这些化合物主要是,但并非排他地,含有环戊二烯基(“Cp”)、取代的环戊二烯基、烯丙基和取代的烯丙基配体的那些。合适的有机镧系元素化合物包括但不限

于 $\text{Cp}_3\text{Ln}$ 、 $\text{Cp}_2\text{LnR}$ 、 $\text{Cp}_2\text{LnCl}$ 、 $\text{CpLnCl}_2$ 、 $\text{CpLn}$  (环辛四烯)、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnR}$ 、 $\text{LnR}_3$ 、 $\text{Ln}$  (烯丙基) $_3$ 和 $\text{Ln}$  (烯丙基) $_2\text{Cl}$ , 其中 $\text{Ln}$ 表示镧系元素原子, 且 $\text{R}$ 表示烃基基团。在一个或多个实施方案中, 本发明中可用的烃基基团可含有杂原子, 诸如例如氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

#### [0077] 有机铝化合物

[0078] 如本文所用, 术语“有机铝化合物”是指含有至少一个铝-碳键的任何铝化合物。有机铝化合物能够起到烷基化剂的作用, 可以将一个或多个烃基团转移到另一种金属上。在一个或多个实施方案中, 可采用可溶于烃溶剂的有机铝化合物。在一个或多个实施方案中, 催化剂组合物可包括与有机铝化合物分开的另外的烷基化。在一个或多个实施方案中, 另外的烷基化剂可以为有机铝化合物。在其他实施方案中, 另外的烷基化剂可以为除有机铝化合物之外的化合物。其他合适的烷基化剂包括有机镁化合物。

[0079] 如下面将更详细地描述, 若干种合适的烷基化剂的可呈卤化物的形式。在所述烷基化剂包含卤素原子的情况下, 所述烷基化剂也可用作上述催化剂体系中的全部或部分卤素源。

[0080] 在一个或多个实施方案中, 可用于基于镧系元素的催化剂体系中的有机铝化合物包括由通式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 表示的那些, 其中各 $\text{R}$ 可独立地为经由碳原子附连至铝原子的一价有机基团, 其中各 $\text{X}$ 可独立地为氢原子、卤素原子、羧酸盐基团、醇盐基团或酚盐基团, 并且其中 $n$ 可为1至3范围内的整数。在一个或多个实施方案中, 各 $\text{R}$ 可独立地为烃基基团, 诸如例如烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基基团, 其中每个基团含有在1个碳原子 (或形成该基团的适当最小碳原子数) 至最多至约20个碳原子的范围内的碳原子。这些烃基基团可含有杂原子, 包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0081] 由通式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 表示的有机铝化合物类型包括但不限于三烷基铝、二烷基氢化铝、烷基二氢化铝、二烷基羧酸铝、烷基双 (羧酸) 铝、二烷基醇铝、烷基二醇铝、二烷基卤化铝、烷基二卤化铝、二烷基酚铝和烷基二酚铝化合物。在一个实施方案中, 烷基化剂可包括三烷基铝、二烷基氢化铝和/或烷基二氢化铝化合物。在一个实施方案中, 当所述烷基化剂包括有机氢化铝化合物时, 上述卤素源可通过卤化锡来提供, 如美国专利No. 7, 008, 899中所公开的, 该专利全文以引用方式并入本文。

[0082] 合适的三烷基铝化合物包括但不限于三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三-正丙基铝、三异丙基铝、三-正丁基铝、三-叔丁基铝、三-正戊基铝、三-新戊基铝、三-正己基铝、三-正辛基铝、三 (2-乙基己基) 铝、三环己基铝、三 (1-甲基环戊基) 铝、三苯基铝、三-对甲苯基铝、三 (2, 6-二甲基苯基) 铝、三苄基铝、二乙基苯基铝、二乙基-对甲苯基铝、二乙基苄基铝、乙基二苯基铝、乙基二-对甲苯基铝和乙基二苄基铝。

[0083] 合适的二烷基氢化铝化合物包括但不限于二乙基氢化铝、二-正丙基氢化铝、二异丙基氢化铝、二-正丁基氢化铝、二异丁基氢化铝、二-正辛基氢化铝、二苯基氢化铝、二-对甲苯基氢化铝、二苄基氢化铝、苯基乙基氢化铝、苯基-正丙基氢化铝、苯基异丙基氢化铝、苯基-正丁基氢化铝、苯基异丁基氢化铝、苯基-正辛基氢化铝、对甲苯基乙基氢化铝、对甲苯基-正丙基氢化铝、对甲苯基异丙基氢化铝、对甲苯基-正丁基氢化铝、对甲苯基异丁基氢化铝、对甲苯基-正辛基氢化铝、苄基乙基氢化铝、苄基-正丙基氢化铝、苄基异丙基氢化铝、苄基-正丁基氢化铝、苄基异丁基氢化铝和苄基-正辛基氢化铝。

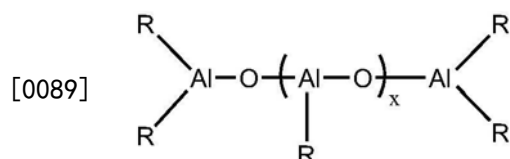
[0084] 合适的烃基二氢化铝包括但不限于乙基二氢化铝、正丙基二氢化铝、异丙基二氢化铝、正丁基二氢化铝、异丁基二氢化铝和正辛基二氢化铝。

[0085] 合适的二烷基卤化铝化合物包括但不限于二乙基氯化铝、二-正丙基氯化铝、二异丙基氯化铝、二-正丁基氯化铝、二异丁基氯化铝、二-正辛基氯化铝、二苯基氯化铝、二-对甲苯基氯化铝、二苄基氯化铝、苯基乙基氯化铝、苯基-正丙基氯化铝、苯基异丙基氯化铝、苯基-正丁基氯化铝、苯基异丁基氯化铝、苯基-正辛基氯化铝、对甲苯基乙基氯化铝、对甲苯基-正丙基氯化铝、对甲苯基异丙基氯化铝、对甲苯基-正丁基氯化铝、对甲苯基异丁基氯化铝、对甲苯基-正辛基氯化铝、苄基乙基氯化铝、苄基-正丙基氯化铝、苄基异丙基氯化铝、苄基-正丁基氯化铝、苄基异丁基氯化铝和苄基-正辛基氯化铝。

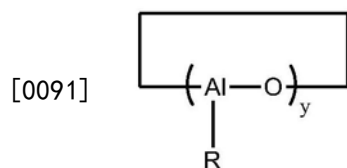
[0086] 合适的烃基二卤化铝化合物包括但不限于乙基二氯化铝、正丙基二氯化铝、异丙基二氯化铝、正丁基二氯化铝、异丁基二氯化铝和正辛基二氯化铝。

[0087] 可由通式 $AlR_nX_{3-n}$ 表示的可用作烷基化剂的其它有机铝化合物包括但不限于二甲基己酸铝、二乙基辛酸铝、二异丁基2-乙基己酸铝、二甲基新癸酸铝、二乙基硬脂酸铝、二异丁基油酸铝、甲基双(己酸)铝、乙基双(辛酸)铝、异丁基双(2-乙基己酸)铝、甲基双(新癸酸)铝、乙基双(硬脂酸)铝、异丁基双(油酸)铝、二甲基甲醇铝、二乙基甲醇铝、二异丁基甲醇铝、二甲基乙醇铝、二乙基乙醇铝、二异丁基乙醇铝、二甲基苯氧化铝、二乙基苯氧化铝、二异丁基苯氧化铝、甲基二甲醇铝、乙基二甲醇铝、异丁基二甲醇铝、甲基二乙醇铝、乙基二乙醇铝、异丁基二乙醇铝、甲基二苯氧化铝、乙基二苯氧化铝和异丁基二苯氧化铝。

[0088] 适合用作基于镧系元素的催化剂体系中的烷基化剂的另一类有机铝化合物为铝氧烷。铝氧烷可包括低聚线性铝氧烷,其可由以下通式表示:



[0090] 和低聚环状铝氧烷,其可由以下通式表示:



[0092] 其中x可为在1到约100、或约10到约50的范围内的整数;y可为在2至约100、或约3至约20的范围内的整数;并且其中每个R可独立地为经由碳原子附接至铝原子的一价有机基团。在一个实施方案中,每个R可独立地为烃基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基基团,其中每个基团含有在1个碳原子(或形成该基团的适当最小碳原子数)至最多至约20个碳原子的范围内的碳原子。这些烃基基团也可含有杂原子,包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。应注意,如在本申请中使用的铝氧烷的摩尔数是指铝原子的摩尔数,而不是低聚铝氧烷分子的摩尔数。这一惯例常用于利用铝氧烷的催化剂体系的领域中。在某些实施方案中,可采用低聚线性铝氧烷和低聚环状铝氧烷的混合物。

[0093] 铝氧烷可以通过使三烷基铝化合物与水反应来制备。该反应可以根据已知的方法

来进行,诸如例如,(1)一种方法,其中将三烷基铝化合物溶解在有机溶剂中,并且然后与水接触,(2)一种方法,其中将三烷基铝化合物与例如金属盐中所含的结晶水或无机或有机化合物中吸附的水反应,或(3)一种方法,其中三烷基铝化合物在待聚合的单体或单体溶液的存在下与水反应。

[0094] 合适的铝氧烷化合物包括但不限于甲基铝氧烷、改性的甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、正己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基己基铝氧烷、环己基铝氧烷、1-甲基环戊基铝氧烷、苯基铝氧烷和2,6-二甲基苯基铝氧烷。改性的甲基铝氧烷可以通过使用本领域技术人员公知的技术,用C<sub>2</sub>至C<sub>12</sub>烷基基团、优选用异丁基基团取代甲基铝氧烷中约5至95%的甲基基团来形成。

#### [0095] 有机镁化合物

[0096] 如上所述,可用于基于镧系元素的催化剂体系中的烷基化剂可包含有机镁化合物。在一个或多个实施方案中,可利用的有机镁化合物包括由通式MgR<sub>2</sub>表示的那些,其中每个R可独立地为经由碳原子附接至镁原子的一价有机基团。在一个或多个实施方案中,每个R可独立地为烷基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基基团,其中每个基团含有在1个碳原子(或形成该基团的适当最小碳原子数)至最多至约20个碳原子的范围内的碳原子。这些烷基基团也可含有杂原子,包括但不限于氮、氧、硅、硫和磷原子。

[0097] 合适的可以由通式MgR<sub>2</sub>表示的有机镁化合物包括但不限于二乙基镁、二-正丙基镁、二异丙基镁、二丁基镁、二己基镁、二苯基镁和二苄基镁。

[0098] 可用作烷基化剂的另一类有机镁化合物可由通式RMgX表示,其中R可以为经由碳原子附接至镁原子的一价有机基团,并且X可以为氢原子、卤素原子、羧酸盐基团、醇盐基团或酚盐基团。在烷基化剂为包含卤素原子的有机镁化合物的情况下,有机镁化合物既可用于作催化剂体系中的烷基化剂,又可用作该催化剂体系中卤素源的至少一部分。在一个或多个实施方案中,R可为烷基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基基团,其中每个基团含有在1个碳原子(或形成该基团的适当最小碳原子数)至最多至约20个碳原子的范围内的碳原子。这些烷基基团也可含有杂原子,包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。在一个实施方案中,X可为羧酸盐基团、醇盐基团或酚盐基团,其中每个基团含有在1个至约20个碳原子的范围内的碳原子。

[0099] 可以由通式RMgX表示的有机镁化合物的类型包括但不限于烷基氢化镁、烷基卤化镁、烷基羧酸镁、烷基醇镁和烷基酚镁。

[0100] 合适的可以由通式RMgX表示的有机镁化合物包括但不限于甲基氢化镁、乙基氢化镁、丁基氢化镁、己基氢化镁、苯基氢化镁、苄基氢化镁、甲基氯化镁、乙基氯化镁、丁基氯化镁、己基氯化镁、苯基氯化镁、苄基氯化镁、甲基溴化镁、乙基溴化镁、丁基溴化镁、己基溴化镁、苯基溴化镁、苄基溴化镁、甲基己酸镁、乙基己酸镁、丁基己酸镁、己基己酸镁、苯基己酸镁、苄基己酸镁、甲基乙醇镁、乙基乙醇镁、丁基乙醇镁、己基乙醇镁、苯基乙醇镁、苄基乙醇镁、甲基苯氧化镁、乙基苯氧化镁、丁基苯氧化镁、己基苯氧化镁、苯基苯氧化镁和苄基苯氧化镁。

### [0101] 卤素源

[0102] 如上所述,本发明中所采用的基于镧系元素的催化剂体系可包含卤素源。如本文所用,术语卤素源是指包含至少一个卤素原子的任何物质。在一个或多个实施方案中,当那些化合物含有至少一个卤素原子时,卤素源的至少一部分可通过上述含镧系元素的化合物和/或上述烷基化剂来提供。换句话说,所述含镧系元素的化合物既可作为含镧系元素的化合物,又可作为卤素源的至少一部分。类似地,所述烷基化剂既可作为烷基化剂,又可作为卤素源的至少一部分。

[0103] 在另一个实施方案中,卤素源的至少一部分可以单独的且不同的含卤素的化合物形式存在于催化剂体系中。含有一种或多种卤素原子的各种化合物或其混合物均可用作卤素源。卤素原子的示例包括但不限于氟、氯、溴和碘。还可利用两种或更多种卤素原子的组合。可溶于烃溶剂的含卤素的化合物适用于本发明中。然而,不溶于烃的含卤素的化合物可以在聚合体系中悬浮以形成催化活性物质,并且因此也是可用的。

[0104] 可采用的含卤素的化合物的可用类型包括但不限于单质卤素、混合卤素、卤化氢、有机卤化物、无机卤化物、金属卤化物和有机金属卤化物。

[0105] 合适的单质卤素包括但不限于氟、氯、溴和碘。合适的混合卤素的一些具体示例包括一氯化碘、一溴化碘、三氯化碘和五氟化碘。

[0106] 合适的卤化氢包括但不限于氟化氢、氯化氢、溴化氢和碘化氢。

[0107] 合适的有机卤化物包括但不限于叔丁基氯、叔丁基溴、烯丙基氯、烯丙基溴、苄基氯、苄基溴、氯-二苯基甲烷、溴-二苯基甲烷、三苯基甲基氯、三苯基甲基溴、亚苄基氯、亚苄基溴、甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、苯甲酰氯、苯甲酰溴、丙酰氯、丙酰溴、氯甲酸甲酯和溴甲酸甲酯。

[0108] 合适的无机卤化物包括但不限于三氯化磷、三溴化磷、五氯化磷、氯氧化磷、溴氧化磷、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氯化硅、四氯化硅、四溴化硅、四碘化硅、三氯化砷、三溴化砷、三碘化砷、四氯化硒、四溴化硒、四氯化碲、四溴化碲和四碘化碲。

[0109] 合适的金属卤化物包括但不限于四氯化锡、四溴化锡、三氯化铝、三溴化铝、三氯化镱、五氯化镱、三溴化镱、三碘化铝、三氟化铝、三氯化镓、三溴化镓、三碘化镓、三氟化镓、三氯化铟、三溴化铟、三碘化铟、三氟化铟、四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、二氯化锌、二溴化锌、二碘化锌和二氟化锌。

[0110] 合适的有机金属卤化物包括但不限于二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二甲基溴化铝、二乙基溴化铝、二甲基氟化铝、二乙基氟化铝、甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、甲基二溴化铝、乙基二溴化铝、甲基二氟化铝、乙基二氟化铝、倍半甲基氯化铝、倍半乙基氯化铝、倍半异丁基氯化铝、甲基氯化镁、甲基溴化镁、甲基碘化镁、乙基氯化镁、乙基溴化镁、丁基氯化镁、丁基溴化镁、苯基氯化镁、苯基溴化镁、苄基氯化镁、三甲基氯化锡、三甲基溴化锡、三乙基氯化锡、三乙基溴化锡、二-叔丁基二氯化锡、二-叔丁基二溴化锡、二丁基二氯化锡、二丁基二溴化锡、三丁基氯化锡和三丁基溴化锡。

### [0111] 非配位阴离子/非配位阴离子前体

[0112] 在一个或多个实施方案中,所述基于镧系元素的催化剂体系可包含含有非配位阴离子或非配位阴离子前体的化合物。在一个或多个实施方案中,可采用含有非配位阴离子或非配位阴离子前体的化合物来代替上述卤素源。非配位阴离子为空间庞大的阴离子,其

由于空间位阻而不与例如催化剂体系的活性中心形成配位键。可用于本发明中的非配位阴离子包括但不限于四芳基硼酸盐阴离子和氟化四芳基硼酸盐阴离子。含有非配位阴离子的化合物也可含有抗衡阳离子,诸如碳鎓、铵或磷鎓阳离子。示例性的抗衡阳离子包括但不限于三芳基碳鎓阳离子和N,N-二烷基苯铵阳离子。含有非配位阴离子和抗衡阳离子的化合物的示例包括但不限于四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸三苯基碳鎓和四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸N,N-二甲基苯铵。

[0113] 非配位阴离子前体也可用于本实施方案中。非配位阴离子前体为能够在反应条件下形成非配位阴离子的化合物。可用的非配位阴离子前体包括但不限于三芳基硼化合物BR<sub>3</sub>,其中R为强吸电子芳基基团,诸如五氟苯基或3,5-双(三氟甲基)苯基基团。

[0114] 用于本发明中的基于镧系元素的催化剂组合物可以通过组合或混合上述催化剂成分而形成。尽管据信一种或多种活性催化剂物质为由基于镧系元素的催化剂成分的组合而获得,但在各种催化剂成分或组分之间的相互作用或反应的程度尚未具有任何程度的确定。因此,术语“催化剂组合物”已被用来涵盖各成分的简单混合物、通过物理或化学吸引力而引起的各种成分的配合物,各成分的化学反应产物,或上述情况的组合。

#### [0115] 具体催化剂

[0116] 在一个或多个实施方案中,用于产生嵌段共聚物的催化剂为以下催化剂:它为镧系元素羧酸盐、铝氧烷、由式AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>(其中R、X和n如上文所述)定义的有机铝化合物以及有机金属卤化物的组合或反应产物。美国专利公布No. 2008/0182954(其全文以引入方式并入本文)提供了其中可以组合采用铝氧烷和有机铝化合物的示例。在某些实施方案中,催化剂还可包括由式AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>定义的第二有机铝化合物。在具体实施方案中,镧系元素羧酸盐为羧酸铈,铝氧烷为低聚线性铝氧烷,有机铝化合物为二烷基氢化铝化合物,并且有机金属卤化物为有机铝卤化物。在这些或其他实施方案中,在采用第二有机铝化合物的情况下,第二有机铝化合物可以为三烷基铝化合物。在一个或多个实施方案中,催化剂体系为新癸酸铈、甲基铝氧烷、二乙基氯化铝以及二异丁基氢化铝、三异丁基铝和三甲基铝中的至少一者的组合或反应产物。在更具体的实施方案中,催化剂体系为新癸酸铈、甲基铝氧烷、二异丁基氢化铝和二乙基氯化铝的组合或反应产物。在其他具体实施方案中,催化剂体系为新癸酸铈、甲基铝氧烷、二异丁基氢化铝、三异丁基氯化铝和二乙基氯化铝的组合或反应产物。

#### [0117] 量

[0118] 上述基于镧系元素的催化剂组合物可具有高催化活性以在宽范围的催化剂浓度和催化剂成分比下将1,3-丁二烯和异戊二烯聚合成嵌段共聚物。若干因素可能影响催化剂成分中的任何一个的最佳浓度。例如,因为催化剂成分可相互作用以形成活性物质,所以任何一种催化剂成分的最佳浓度可取决于其他催化剂成分的浓度。

[0119] 在一个或多个实施方案中,烷基化剂与含镧系元素的化合物(烷基化剂/Ln)的摩尔比可以从约1:1至约1,000:1变化,在其他实施方案中从约2:1至约500:1变化,并且在其他实施方案中从约4:1至约200:1变化,并且在其他实施方案中从约5:1至约20:1变化。

[0120] 在其中铝氧烷和至少一种其他有机铝试剂两者均用作烷基化剂的那些实施方案中,铝氧烷与含镧系元素的化合物(铝氧烷/Ln)的摩尔比可以从5:1至约1,000:1、在其他实施方案中从约10:1至约700:1并且在其他实施方案中从约20:1至约500:1变化;并且至少一

种其他有机铝化合物与含镧系元素的化合物 (Al/Ln) 的摩尔比可以从约1:1至约200:1、在其他实施方案中从约2:1至约150:1、在其他实施方案中从约3:1至约100:1变化并且在其他实施方案中从约5:1至约30:1变化。

[0121] 含卤素的化合物与含镧系的元素化合物的摩尔比最好按照卤素源中卤素原子的摩尔数与含镧系元素的化合物中镧系元素原子的摩尔数的比率 (卤素/Ln) 来描述。在一个或多个实施方案中, 卤素/Ln摩尔比可以从约0.5:1至约20:1、在其他实施方案中从约1:1至约10:1、在其他实施方案中从约1.5:1至约6:1并且在其他实施方案中从约2:1至约4:1变化。

[0122] 在又一个实施方案中, 非配位阴离子或非配位阴离子前体与含镧系元素的化合物 (An/Ln) 的摩尔比可为约0.5:1至约20:1, 在其他实施方案中为约0.75:1至约10:1, 并且在其他实施方案中为约1:1至约6:1。

#### [0123] 催化剂体系的制备

[0124] 在本发明中采用的催化剂体系可通过多种方法形成。

[0125] 在一个或多个实施方案中, 可通过将各催化剂成分以逐步或同时的方式添加到含有单体和溶剂的溶液或添加到本体单体中来原位形成基于镧系元素的催化剂组合物。在一个实施方案中, 可先添加烷基化剂, 然后添加含镧系元素的化合物, 并且然后添加卤素源或含有非配位阴离子或非配位阴离子前体的化合物。

[0126] 在一个或多个实施方案中, 可预先形成基于镧系元素的催化剂组合物。也就是说, 催化剂成分在聚合体系之外预混。在一个或多个实施方案中, 预混催化剂成分形成活性催化剂体系, 其为能够通过本发明的一个或多个实施方案使单体聚合的催化剂体系。可用于预先形成基于镧系元素的催化剂组合物的方法的示例公开于美国专利No.5,686,371、美国专利No.6,576,731、美国专利公布No.2002/0035226、美国专利公布No.2012/0208964和美国专利公布No.2013/0237669中, 这些专利和公布以引用方式并入本文。

#### [0127] 添加顺序

[0128] 在一个或多个实施方案中, 催化剂体系可通过同时或顺序地组合催化剂成分而形成。在顺序组合成分的情况下, 可以首先将烷基化剂与含镧系元素的化合物组合, 并且然后将该混合物与卤素源或者含有非配位阴离子或非配位阴离子前体的化合物组合。在其他实施方案中, 可以首先组合烷基化剂和卤素源 (或者非配位阴离子或非配位阴离子前体), 并且然后将该混合物与含镧系元素的化合物组合。在其他实施方案中, 可以首先组合含镧系元素的化合物和卤素源 (或者非配位阴离子或非配位阴离子前体), 并且然后将该混合物与烷基化剂组合。

#### [0129] 溶剂的使用

[0130] 在一个或多个实施方案中, 可用溶剂进行催化剂的预先形成。在一个或多个实施方案中, 溶剂可以用作载体, 以溶解或悬浮催化剂, 以便有利于将催化剂递送到聚合体系。在其他实施方案中, 单体可用作载体。在其他实施方案中, 催化剂可在无任何溶剂的情况下以其纯态使用。

[0131] 在一个或多个实施方案中, 合适的溶剂包括在存在催化剂或引发剂的情况下在单体聚合期间不发生聚合或不掺入增长的聚合物链中的那些有机化合物。在一个或多个实施方案中, 这些有机物质在环境温度和压力下为液态。在一个或多个实施方案中, 这些有机溶

剂对于催化剂或引发剂而言为惰性的。示例性有机溶剂包括具有低或相对低沸点的烃,诸如芳香族烃、脂族烃和脂环族烃。芳香族烃的非限制性示例包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯和三甲苯。脂族烃的非限制性示例包括正戊烷、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、煤油和石油精。而且,脂环族烃的非限制性示例包括环戊烷、环己烷、甲基环戊烷和甲基环己烷。也可使用上述烃的混合物。如本领域中所知,出于环境原因,可期望采用脂族和脂环族烃。通常在聚合完成时将低沸点烃溶剂从聚合物分离。

[0132] 有机溶剂的其它示例包括具有高分子量的高沸点类烃,包括常用于充油聚合物的烃油。这些油的示例如上所述,并且包括石蜡油、芳香族油、环烷油、除蓖麻油之外的植物油和低PCA油(包括MES、TDAE、SRAE)、重环烷油。

[0133] 在一个或多个实施方案中,可任选地在存在少量可用于稳定催化剂体系的含有烯烃的化合物的情况下制备催化剂体系(例如,通过预先形成催化剂体系)。可用的含有烯烃的化合物可包括如本文所定义的单体。用于预先形成催化剂体系的合适的单体的具体示例包括共轭二烯单体诸如1,3-丁二烯或异戊二烯。可用于预先形成催化剂的含有烯烃的化合物的量可以在约1摩尔至约100摩尔、在其他实施方案中在约2.5摩尔至约50摩尔并且在其他实施方案中在约5摩尔至约20摩尔/摩尔含镧系元素的化合物的范围内。

[0134] 用于形成催化剂体系的条件

[0135] 在一个或多个实施方案中,用于本发明中的催化剂体系可在具体温度下制备。在一个或多个实施方案中,催化剂组合物可在至少-20℃、在其他实施方案中可在至少0℃、在其他实施方案中可在至少20℃并且在其他实施方案中可在至少40℃的温度下制备。在这些或其他实施方案中,催化剂组合物可在至多100℃、在其他实施方案中可在至多80℃、在其他实施方案中可在至多60℃、在其他实施方案中可在至多40℃、在其他实施方案中可在至多20℃并且在其他实施方案中可在最高0℃的温度下制备。

[0136] 催化剂体系老化

[0137] 在一个或多个实施方案中,催化剂组合物可在使用之前(即,在将其添加至聚合体系之前)被老化。

[0138] 在一个或多个实施方案中,催化剂组合物可在至少-20℃、在其他实施方案中可在至少0℃、在其他实施方案中可在至少20℃并且在其他实施方案中可在至少40℃的温度下老化。在这些或其他实施方案中,催化剂组合物可在至多100℃、在其他实施方案中可在至多80℃、在其他实施方案中可在至多60℃、在其他实施方案中可在至多40℃、在其他实施方案中可在至多20℃并且在其他实施方案中可在至多0℃的温度下老化。在某些实施方案中,催化剂组合物可在没有温度控制的环境中老化,其中催化剂组合物将潜在地受到变化的环境温度的影响。在这些或其他实施方案中,催化剂组合物可在如上所述的温度下被老化,并在不受控的温度下进一步老化(老化时间的至少一部分)。

[0139] 在一个或多个实施方案中,催化剂组合物可被老化至少1分钟、在其他实施方案中至少4分钟、在其他实施方案中至少10分钟、在其他实施方案中至少15分钟、在其他实施方案中至少30分钟,在其他实施方案中至少60分钟、在其他实施方案中至少2小时、在其他实施方案中至少4小时并且在其他实施方案中至少6小时。在这些或其他实施方案中,催化剂组合物可被老化至多14天、在其他实施方案中至多12天、在其他实施方案中至多10天、在其

他实施方案中至多7天并且在其他实施方案中至多4天、在其他实施方案中至多3天、在其他实施方案中至多1天并且在其他实施方案中至多12小时。在一个或多个实施方案中,催化剂组合物可被老化约1分钟至约14天、在其他实施方案中约4分钟至约12天、在其他实施方案中约10分钟至约10天、在其他实施方案中约15分钟至约7天、在其他实施方案中约30分钟至约4天、在其他实施方案中约60分钟至约3天、在其他实施方案中约2小时至约1天并且在其他实施方案中约4小时至约12小时。

#### [0140] 聚合混合物

[0141] 如上所述,可通过在存在催化有效量的催化剂体系的情况下,以足以制备所需分子量的第一聚合物片段(即,链节单元的第一嵌段)的量聚合第一单体(1,3-丁二烯或异戊二烯)来制备聚丁二烯和聚异戊二烯的高1,4-顺式嵌段共聚物。引入催化剂和第一单体形成聚合混合物,其也可称为其中形成聚合物的聚合体系。在所需量的第一单体聚合之后,可将第二单体(不是第一单体中的1,3-丁二烯或异戊二烯中的任何一种)添加到聚合混合物中以制备第二嵌段或聚合物片段。

[0142] 要采用的催化剂的量可取决于各种因素的相互作用,诸如采用的催化剂或引发剂的类型、成分的纯度、聚合温度、所需的聚合速率和转化、所需的分子量以及许多其他因素。因此,除了说可使用催化有效量的催化剂之外,不能明确阐述具体催化剂量。

[0143] 在一个或多个实施方案中,在大部分第一单体聚合之后,可以将第二单体添加到聚合混合物中。在一个或多个实施方案中,在80%的第一单体聚合之后,在其他实施方案中在90%的第一单体聚合之后,在其他实施方案中在95%的第一单体聚合之后,并且在其他实施方案中在99%的第一单体聚合之后,可以将第二单体添加到聚合混合物中。在一个或多个实施方案中,在基本上所有第一单体聚合之后,可以将第二单体添加到聚合混合物中。在其他实施方案中,在所有第一单体聚合之后,可以将第二单体添加到聚合混合物中。

[0144] 所用(即,在聚合期间存在)的含镧系元素的化合物的量可参考在任何给定的单体进料聚合期间存在的单体重量来描述。在一个或多个实施方案中,所用的含镧系元素的化合物的量可以从约0.0008至约1.6mmol、在其他实施方案中从约0.004至约0.8mmol并且在其他实施方案中从约0.008至约0.16mmol的含镧系元素的化合物/100克第一单体变化。

[0145] 同样地,所用的含镧系元素的化合物的量可以从约0.0008至约1.6mmol、在其他实施方案中从约0.004至约0.8mmol并且在其他实施方案中从约0.008至约0.16mmol的含镧系元素的化合物/100克第二单体变化。

[0146] 在其他实施方案中,所用的含镧系元素的化合物的量可参考在整个反应期间要聚合的总单体重量来描述。在一个或多个实施方案中,所用的含镧系元素的化合物的量可以从约0.001至约2mmol、在其他实施方案中从约0.005至约1mmol并且在其他实施方案中从约0.01至约0.2mmol/100克总单体变化。

[0147] 在一个或多个实施方案中,聚合可在包含大量的溶剂的聚合体系中进行。在一个实施方案中,可采用溶液聚合体系,其中待聚合的单体和所形成的聚合物均可溶于溶剂中。在另一个实施方案中,可通过选择溶剂而采用沉淀聚合体系,所形成的聚合物在所述溶剂中为不可溶的。在这两种情况下,通常将除了在制备催化剂或引发剂时可使用的溶剂的量以外的一定量的溶剂添加到聚合体系中。另外的溶剂可以与制备催化剂或引发剂中使用的溶剂相同或不同。示例性溶剂已如上所述。在一个或多个实施方案中,基于聚合混合物的总

重量,聚合混合物的溶剂含量可超过20重量%,在其他实施方案中超过50重量%,并且在仍其他的实施方案中超过80重量%。

[0148] 所述聚合可以在本领域中已知的任何常规聚合容器中进行。在一个或多个实施方案中,溶液聚合可在常规搅拌罐反应器中进行。在其它实施方案中,本体聚合可在常规搅拌罐反应器中进行,特别是单体转化小于约60%时。在其它实施方案中,特别是在本体聚合过程中的单体转化高于约60%(这通常导致高粘性粘固物)的情况下,本体聚合可在细长反应器中进行,其中聚合下的粘性粘固物通过活塞或基本上通过活塞驱动而移动。例如,其中粘固物通过自清洁单螺杆或双螺杆搅拌机被推动的挤出机适用于此目的。可用的本体聚合过程的示例公开于美国专利No.7,351,776中,该专利以引用方式并入本文。

[0149] 在一个或多个实施方案中,用于聚合的所有成分均可以在单个容器(例如,常规搅拌罐反应器)内进行组合,并且聚合过程的所有步骤均可以在该容器中进行(理解为顺序添加第二单体)。在其它实施方案中,两种或更多种成分可在一个容器进行预组合,并且然后转移到另一个容器,在其中可进行单体(或至少其大部分)的聚合。

[0150] 聚合可以间歇方法、连续方法或半连续方法进行。在半连续方法中,单体根据需要间歇地装入以替换已聚合的单体。在一个或多个实施方案中,可控制聚合在其下进行的条件以将聚合混合物的温度保持在约-10℃至约200℃的范围内,在其它实施方案中在约0℃至约150℃的范围内,并且在其它实施方案中在约20℃至约100℃的范围内。在一个或多个实施方案中,聚合的热量可通过经由热控制的反应器夹套进行的外部冷却、通过内部冷却(通过使用连接到反应器的回流冷凝器使单体蒸发和冷凝)或者两种方法的组合来去除。另外,可控制聚合条件以在约0.1大气压至约50大气压、在其他实施方案中约0.5大气压至约20大气压并且在其他实施方案中约1大气压至约10大气压的压力下进行聚合。在一个或多个实施方案中,可进行聚合的压力包括确保单体的大部分为液相的那些压力。在这些或其它实施方案中,聚合混合物可维持在无氧条件下。

#### [0151] 假活性聚合物

[0152] 由基于镧系元素的催化剂所催化的聚合产生这样的聚合物片段和共聚物:在淬灭聚合混合物之前,所得的聚合物链的一部分或全部可具有反应性链末端。因此,提及反应性聚合物是指具有反应性链末端的聚合物链或共聚物。用基于镧系元素的催化剂制备的反应性聚合物可称为假活性聚合物。在一个或多个实施方案中,包含反应性聚合物的聚合混合物可称为活性聚合混合物或活性聚合体系。具有反应性末端的聚合物链的百分比取决于各种因素,诸如催化剂或引发剂的类型、单体的类型、成分的纯度、聚合温度、单体转化和许多其他因素。在一个或多个实施方案中,至少约20%的聚合物链具有反应性末端,在其它实施方案中,至少约50%的聚合物链具有反应性末端,并且在其它实施方案中,至少约80%的聚合物链具有反应性末端。

#### [0153] 末端官能化反应

[0154] 在一个或多个实施方案中,包括反应性链末端的假活性聚合物(即,嵌段共聚物)可任选地通过使反应性链末端与官能化剂反应来进行末端官能化。

[0155] 在一个或多个实施方案中,在实现第二单体(或形成末端嵌段的任何单体)的所需转化之后但在用淬灭剂淬灭聚合混合物之前,官能化剂可以与反应性聚合物反应。在一个或多个实施方案中,在官能化剂与反应性聚合物之间的反应可在达到峰值聚合温度之后在

2小时内、在其他实施方案中在1小时内、在其他实施方案中在30分钟内、在其他实施方案中在5分钟内并且在其他实施方案中在一分钟内发生。在一个或多个实施方案中,一旦达到峰值聚合温度,就可发生在官能化剂与反应性聚合物之间的反应。在其他实施方案中,在官能化剂与反应性聚合物之间的反应可以在储存反应性聚合物之后发生。在一个或多个实施方案中,反应性聚合物的储存在惰性气氛下在室温或低于室温的温度下进行。

[0156] 完成在官能化剂与反应性聚合物之间的反应所需的时间取决于各种因素,诸如用于制备反应性聚合物的催化剂类型和量、官能化剂的类型和量以及进行官能化反应的温度。在一个或多个实施方案中,在官能化剂与反应性聚合物之间的反应可以进行约10至60分钟。

[0157] 在一个或多个实施方案中,可在已进行聚合的位置处(例如,容器内)将官能化剂引入聚合混合物中。在其它实施方案中,可在与已进行聚合的位置不同的位置处将官能化剂引入聚合混合物中。例如,可在下游容器(包括下游的反应器或罐、直列式反应器或混合机、挤出机或脱挥器)中将官能化剂引入至聚合混合物中。

#### [0158] 官能化剂

[0159] 在一个或多个实施方案中,合适的官能化剂包括那些含有可与假活性聚合物反应的基团的化合物。

[0160] 示例性官能化剂包括酮、醌、醛、酰胺、酯、异氰酸酯、异硫氰酸酯、环氧化物、亚胺、氨基酮、氨基硫酮和酸酐。这些化合物的示例公开于以下专利文献中:美国专利No.4,906,706、No.4,990,573、No.5,064,910、No.5,567,784、No.5,844,050、No.6,838,526、No.6,977,281和No.6,992,147;美国专利公布No.2006/0004131 A1、2006/0025539 A1、2006/0030677 A1和2004/0147694 A1;日本专利申请No.05-051406A、No.05-059103A、No.10-306113A和No.11-035633A;这些专利文献以引用方式并入本文。官能化剂的其他示例包括如美国专利No.7,879,952中所述的吡嗪化合物,如美国专利No.7,671,138中所公开的三苯甲醛缩二胺化合物,如美国专利No.7,732,534中所公开的硝基化合物,如美国专利No.8,088,868中所公开的被保护的脲化合物,美国专利No.8,314,189中公开的杂环脲化合物,美国专利No.8,258,332中公开的含有氨基基团的卤代硅烷,美国专利No.7,906,592中公开的含有被保护的氨基基团的酰亚胺化合物,美国专利公布No.2010/0168378中公开的亚硝基化合物,美国专利公布No.2010/0099826中公开的含有酰胺的化合物,美国专利公布No.2011/0077325中公开的含有甲硅烷基化氨基基团的羧酸酯或硫代羧酸酯,美国专利公布No.2011/0152449中公开的聚脲化合物,美国专利公布No.2011/0288200中公开的多氰基化合物,美国专利公布No.2012/0059112中公开的含有受保护的氨基基团的脲化合物,这些专利文献均以引用方式并入本文。

[0161] 可添加到聚合混合物中以产生官能化聚合物的官能化剂的量可取决于各种因素,包括用于合成反应性聚合物的催化剂的类型和量以及所需的官能化程度。在一个或多个实施方案中,在通过采用基于镧系元素的催化剂制备反应性聚合物的情况下,所采用的官能化剂的量可以参考含镧系元素的化合物的镧系金属进行描述。例如,官能化剂与镧系金属的摩尔比可为约1:1至约80:1,在其他实施方案中为约5:1至约40:1,并且在其他实施方案中为约10:1至约25:1。

#### [0162] 聚合物回收

[0163] 一旦聚合混合物淬灭,就可回收和/或分离聚合混合物的各种组分(包括嵌段共聚物)。在一个或多个实施方案中,可从聚合混合物回收未反应的单体。例如,单体可以通过使用本领域中已知的技术从聚合混合物蒸馏出。在一个或多个实施方案中,可采用脱挥发器来从聚合混合物去除单体。一旦单体已经从聚合混合物去除,该单体可以进行纯化、储存和/或再循环回聚合过程。

[0164] 嵌段共聚物产物可通过使用本领域中已知的技术从聚合混合物中回收。在一个或多个实施方案中,可使用脱溶剂和干燥技术。例如,可通过使聚合混合物经过受热螺杆设备(诸如脱溶剂挤出机)来回收聚合物,在受热螺杆设备中,通过在适当的温度(例如,约100℃至约170℃)和大气压或低于大气压的压力下蒸发而去除挥发性物质。此处理用来去除未反应的单体以及任何低沸点溶剂。另选地,聚合物还可以通过使聚合混合物经受蒸汽脱溶剂,随后在热空气隧道干燥所得的聚合物碎屑而回收。在另一种方法中,聚合物还可以通过将聚合混合物置于极性溶剂(诸如,异丙醇)中,然后在鼓式干燥器上干燥所得的凝结聚合物来回收。聚合物也可通过直接在鼓式干燥器上干燥聚合混合物而回收。

[0165] 为了展示本发明的实践,已制备和测试了以下实施例。然而,所述实施例不应被视为限制本发明的范围。权利要求书将用于限定本发明。

#### [0166] 实施例

[0167] 无水甲苯购自Aldrich,并且无需进一步纯化即可使用。将丁二烯(>99%)蒸馏,用CDX-XP珠粒(BASF)干燥,并与无水己烷组合,得到21.0重量%的丁二烯溶液。异戊二烯(≥99%)从Aldrich获得,并通过活化的氧化铝珠粒干燥。甲基铝氧烷、改性的甲基铝氧烷(5%辛基铝氧烷)、三甲基铝三异丁基铝、二异丁基氢化铝和二乙基氯化铝作为溶液从Aldrich或Albemarle获得,并且无需进一步纯化即可使用。通过凝胶渗透色谱法(GPC),使用Tosoh Ecosec HLC-8320GPC系统和Tosoh TSKgel GMHxl-BS柱,以THF作为溶剂确定聚合物样品的数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)。使用一系列聚苯乙烯标准物( $K=0.0001249$ ,  $\alpha=0.72$ )校准该体系。通过使用Alpha Technologies Money粘度计,以大转子、一分钟预热时间和四分钟运行时间,在100℃下确定聚合物的门尼粘度( $ML_{1+4}$ )。通过使用 $CDCl_3$ 作为溶剂以及Varian Mercury 300MHz、Varian Mercury 400MHz或Varian Inova 500MHz在 $^1H$ 和 $^{13}C$  NMR光谱中对特征峰进行积分来确定聚合物样品的BR/IR比、顺式-1,4-键、反式-1,4-键和乙烯基键含量。

#### [0168] 实施例1.1

##### [0169] 催化剂制备

[0170] 向 $N_2$ 吹扫的密封小玻璃容器中加入27.1mL的2.81M甲基铝氧烷的甲苯溶液和5.86mL的21.3重量%丁二烯的己烷溶液。向该混合物中添加1.47mL的0.518M叔碳酸钼的己烷溶液,然后迅速添加11.3mL的1.01M三异丁基铝的己烷溶液和3.77mL的1.01M二异丁基氢化铝溶液。剧烈摇动混合物并允许其在23℃下老化2分钟。向该混合物中添加2.85mL的1.07M二乙基氯化铝的己烷溶液。在该混合物在23℃下老化14分钟之后,将其加入含有丁二烯单体的己烷溶液的反应器中。

##### [0171] 聚合

[0172] 向5加仑的反应器中加入7.04kg的己烷,然后加入2.86kg的21.30重量%丁二烯的己烷溶液。将上述老化的催化剂加入该混合物中,并且将反应器夹套设置为在65.5℃下加

热。从加入催化剂30分钟之后,将0.91kg的异戊二烯加入到反应器中。在从加入异戊二烯60分钟之后,允许聚合粘固物冷却20分钟,并且然后排出并在具有16L异丙醇和30g的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的容器中凝结。有关聚合物的表征数据,参见表1。

[0173] 实施例1.2

[0174] 催化剂制备

[0175] 向N<sub>2</sub>吹扫的密封小玻璃容器中加入12.00mL的1.96M甲基铝氧烷的甲苯溶液和1.84mL的21.0重量%丁二烯的己烷溶液。向该混合物中添加0.45mL的0.518M叔碳酸钕的己烷溶液,然后迅速添加4.66mL的1.01M三异丁基铝的己烷溶液和1.16mL的1.01M二异丁基氢化铝溶液。剧烈摇动混合物并允许其在23℃下老化2分钟。向该混合物中添加0.88mL的1.07M二乙基氯化铝的己烷溶液。将该混合物在23℃下老化14分钟之后,用21.0mL的甲苯稀释活性催化剂混合物,并且然后将其添加单体溶液中。

[0176] 聚合

[0177] 向十个N<sub>2</sub>吹扫的密封玻璃容器中各加入181.8g的己烷,然后加入74.7g的21.0重量%丁二烯的己烷溶液。向每个容器中添加3.50mL的上述活性催化剂混合物。然后立即将容器置于65℃下的搅拌浴中。在搅拌30分钟之后,向每种聚合混合物中添加34.5mL的异戊二烯。在65℃下搅拌另外的60分钟之后,通过添加4mL的含有0.46g的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将聚合物粘固物组合,并在含有15g的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的8L异丙醇中凝结,并且然后鼓式干燥。有关聚合物的表征数据,参见表1。

[0178] 表1:BR-b-IR嵌段共聚表征

[0179]

|                                                                        |         |         |
|------------------------------------------------------------------------|---------|---------|
| 实施例                                                                    | 1.1     | 1.2     |
| 丁二烯(g)                                                                 | 610     | 156.80  |
| 异戊二烯(g)                                                                | 914     | 235.20  |
| 己烷(g)                                                                  | 9360    | 1818.13 |
| Nd phg 总单体(mmol)                                                       | 0.05    | 0.05    |
| 聚合时间(丁二烯)                                                              | 30 分钟   | 30 分钟   |
| 聚合时间(异戊二烯)                                                             | 60 分钟   | 60 分钟   |
| 聚合温度(°C)                                                               | 65.5    | 65      |
| %转化                                                                    | 85%     | 100%    |
| ML <sub>1+4</sub>                                                      | 67.90   | 58.80   |
| t <sub>80</sub>                                                        | 6.48    | 5.03    |
| Mn (×10 <sup>3</sup> ) (g/mol)                                         | 409     | 366     |
| Mw (×10 <sup>3</sup> ) (g/mol)                                         | 1199    | 797     |
| Mw/Mn                                                                  | 2.93    | 2.18    |
| BR/IR 比                                                                | 39/61   | 40/60   |
| % 1,4-顺式 BR                                                            | 97.7%   | 96.0%   |
| % 1,4-反式 BR                                                            | 1.5%    | 3.5%    |
| % 乙烯基 BR                                                               | 0.8%    | 0.5%    |
| % 1,4-顺式 IR                                                            | 96.7%   | 96.7%   |
| % 1,4-反式 IR                                                            | <0.2%   | 0.5%    |
| % 3,4-乙烯基 IR                                                           | 3.3%    | 2.8%    |
| t <sub>g1</sub> (°C)                                                   | -107.04 | -106.22 |
| t <sub>g2</sub> (°C)                                                   | -64.06  | -64.31  |
| *分子量由 gpc 并参考聚苯乙烯标准物确定。微结构和 BR/IR 比由 <sup>13</sup> C NMR 确定。转化基于分离的产量。 |         |         |

[0180] 实施例1.3

[0181] 催化剂制备

[0182] 向N<sub>2</sub>吹扫的密封大玻璃容器中添加181mL的1.12M改性的甲基铝氧烷(5%辛基铝氧烷)的甲苯溶液、20.5mL的1.98M三甲基铝的己烷溶液和15.9mL的20.9重量%丁二烯的己烷溶液。向该混合物中添加3.92mL的0.518M叔碳酸钕的己烷溶液,然后迅速添加19.5mL的1.04M二异丁基氢化铝溶液。剧烈摇动混合物并允许其在23°C下老化2分钟。向该混合物中添加5.6mL的1.08M二乙基氯化铝的己烷溶液。在该混合物在23°C下老化14分钟之后,将其加入含有丁二烯单体的己烷溶液的反应器中。

[0183] 聚合

[0184] 向20加仑的反应器中加入14.5kg的己烷,然后加入9.45kg的21.50重量%丁二烯的己烷溶液。将上述老化的催化剂加入该混合物中,并且将反应器夹套设置为在65.5°C下加热。从加入催化剂30分钟之后,将3.05kg的异戊二烯在9.14kg的己烷中的溶液加入反应器中。从加入异戊二烯溶液60分钟之后,允许聚合粘固物冷却2.5小时,并且然后通过向反应器中加入500mL的25%v/v叔丁醇的己烷溶液来淬灭。将所得的粘固物转移到含有10.2g

的Irganox-1076和30.5g的三(壬基苯基)亚磷酸盐的保持筒中。收集来自保持筒的样品,用含有30g的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的16L异丙醇凝结,并进行分析。有关聚合物的表征数据,参见表2。

[0185] 表2.BR-b-IR嵌段共聚表征

|        |                                                                           |       |
|--------|---------------------------------------------------------------------------|-------|
| [0186] | 实施例                                                                       | 1.3   |
|        | 丁二烯(kg)                                                                   | 2.03  |
|        | 异戊二烯(kg)                                                                  | 3.05  |
|        | 己烷(kg)                                                                    | 31.21 |
|        | Nd phg 总单体(mmol)                                                          | 0.04  |
|        | 聚合时间(丁二烯)                                                                 | 30 分钟 |
|        | 聚合时间(异戊二烯)                                                                | 60 分钟 |
|        | 聚合温度(°C)                                                                  | 65.5  |
|        | %转化                                                                       | 98%   |
|        | ML <sub>1+4</sub>                                                         | 67.38 |
|        | t <sub>80</sub>                                                           | 6.30  |
|        | Mn (×10 <sup>3</sup> ) (g/mol)                                            | 398   |
|        | Mw (×10 <sup>3</sup> ) (g/mol)                                            | 844   |
|        | Mw/Mn                                                                     | 2.12  |
|        | BR/IR 比                                                                   | 41/59 |
|        | *分子量由 gpc 并参考聚苯乙烯标准物确定。BR/IR 比由 <sup>1</sup> H NMR 确定。转化基于对剩余单体含量的 GC 分析。 |       |

[0187] 我们在未填充的制剂中评价了实施例1.1中制备的BR-b-IR共聚物,如表3所示。BR与IR的嵌段比为40/60。将嵌段共聚物与天然橡胶(NR)和低顺式阴离子BR的对照共混物(实施例2.1,37%顺式,Mn:322kg/mol)以及NR和高顺式BR的另一种对照共混物(实施例2.3,97%顺式,Mn:189kg/mol)进行比较。将化合物在145℃下固化35分钟,以制备物理特性样本。结果汇总在表4中。与NR/低顺式BR的共混物相比,嵌段共聚物显示出180%至235%的较低滞后,并且与NR/高顺式BR的共混物相比,嵌段共聚物显示出40%至65%的较低滞后。通过PICO Abrader测量的嵌段共聚物的耐磨性比NR/低顺式BR的共混物好30%且比NR/高顺式BR的共混物好8%。

[0188] 表3.样品、制剂和混合步骤:

[0189]

|                                                                  |           |     |     |
|------------------------------------------------------------------|-----------|-----|-----|
| 实施例                                                              | 2.1       | 2.2 | 2.3 |
| 母料混合： 初始温度 125℃， RPM 60， 混合 5 分钟                                 |           |     |     |
| NR                                                               | 60        |     | 60  |
| 阴离子低顺式 BR                                                        | 40        |     |     |
| Nd 高顺式 BR                                                        |           |     | 40  |
| BR-b-IR（ 实施例 1.1 ）                                               |           | 100 |     |
| 硬脂酸/树脂/蜡/N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺                                | 2/1/1.5/2 |     |     |
| 最终混合： 初始温度 80℃， RPM 50， 混合 2.5 分钟                                |           |     |     |
| 母料/ZnO/1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉/N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺/硫： 106.5/3.5/0.35/1/1 |           |     |     |

[0190] 表4. 物理特性

[0191]

| 实施例                                  | 2.1 | 2.2 | 2.3 |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|
| 应变扫描在 60°C、10Hz 下<br>Tanδ 在 10%（指数）下 | 100 | 179 | 128 |
| 温度扫描，10Hz<br>Tanδ 在 60°C、2%下         | 100 | 237 | 143 |
| PICO 磨损<br>磨损率（指数）                   | 100 | 129 | 119 |

[0192] 我们在炭黑填充的制剂中评价了实施例1.2中制备的BR-b-IR共聚物，如表5所示。BR与IR的嵌段比为40/60。将嵌段共聚物与相同组成的NR和高顺式BR（97%顺式，Mn:189kg/mol）的对照共混物进行比较。将相同制剂混合三次，但以不同的填充因子混合。将化合物在145°C下固化21分钟，以制备物理特性样本。结果汇总在表6中。对于不同的填充因子，在不同样品组之间的磨损数据存在一些变化。然而，NR/顺式BR共混物的磨损数据与具有95%置信区间的嵌段共聚物的磨损数据之间没有统计学上有意义的差异。然而，与每种对应的对照化合物相比，嵌段共聚物化合物的滞后降低了10-20%。平均而言，相同组成的三个数据中，嵌段共聚物显示出比NR/顺式BR共混物低17%的滞后，这在统计学上为有意义的。

[0193] 表5. 样品、制剂和混合步骤：

[0194]

| 实施例                              | 3.1                                                               | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| A.母料混合                           |                                                                   |     |     |     |     |     |
| NR                               | 60                                                                |     | 60  |     | 60  |     |
| Nd 高顺式 BR                        | 40                                                                |     | 40  |     | 40  |     |
| BR-b-IR ( 实施例 1.2 )              |                                                                   | 100 |     | 100 |     | 100 |
| 炭黑                               | 50                                                                | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  |
| 油/硬脂酸/蜡/N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺 | 10/2/2/0.95                                                       |     |     |     |     |     |
| B.生产性混合                          |                                                                   |     |     |     |     |     |
| 最终                               | 母料/硫/二苯并噻唑二硫化物/二苯基胍/N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺/ZnO=164.95/1/0.1/0.3/0.4/2.5 |     |     |     |     |     |
| 填充因子                             | 72%                                                               | 72% | 77% | 77% | 82% | 82% |

[0195] 表6.物理特性

[0196]

| 实施例                           | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Lambourn 磨损 ( 指数 )            | 100 | 94  | 100 | 99  | 100 | 98  |
| 标准偏差(%)                       | 10  | 10  | 11  | 4   | 9   | 6   |
| Tanδ 在 10%、60°C、10Hz ( 指数 ) 下 | 100 | 119 | 100 | 122 | 100 | 110 |

[0197] 我们在炭黑填充的制剂中评价了实施例1.2中制备的BR-b-IR共聚物,如表7所示。BR与IR的嵌段比为40/60。将嵌段共聚物与相同组成的NR和高顺式BR (97%顺式, Mn:189kg/mol) 的对照共混物进行比较。将化合物在145°C下固化25分钟,以制备物理特性样本。结果汇总在表8中。通过使用扭矩控制的磨损测试仪来测量磨损特性,并且考虑TBR轮胎操作严重性的历史数据来计算磨损率。结果还显示嵌段共聚物的耐磨性与NR/顺式BR共混物的耐磨性相当。但是,嵌段共聚物展示出显著较低的滞后。

[0198] 表7.样品、制剂和混合步骤:

[0199]

| 实施例                              | 4.1                                                               | 4.2 |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----|
| A.母料混合                           |                                                                   |     |
| NR                               | 60                                                                |     |
| Nd 高顺式 BR                        | 40                                                                |     |
| BR-b-IR ( 实施例 1.2 )              |                                                                   | 100 |
| 炭黑                               | 50                                                                | 50  |
| 油/硬脂酸/蜡/N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺 | 10/2.5/2/0.95                                                     |     |
| B.生产性混合                          |                                                                   |     |
| 最终                               | 母料/硫/二苯并噻唑二硫化物/二苯基胍/N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺/ZnO=165.45/1/0.1/0.3/0.4/2.5 |     |

[0200] 表8.物理特性

[0201]

|                |     |     |
|----------------|-----|-----|
| 实施例            | 4.1 | 4.2 |
| 扭矩控制的磨损（指数）    | 100 | 99  |
| 应变扫描，60°C，10Hz |     |     |
| Tanδ 在 5%下     | 100 | 111 |
| Tanδ 在 10%下    | 100 | 112 |

[0202] 我们在炭黑填充的制剂中评价了实施例1.3中制备的BR-b-IR共聚物，如表9所示。BR与IR的嵌段比为40/60。将嵌段共聚物与NR和来自Ni高顺式BR（实施例5.1，顺式96%，Mn：107kg/mol）和阴离子低顺式BR（实施例5.2，顺式38%，Mn：160kg/mol）的BR的选择的对照共混物进行比较。将化合物分两个阶段混合。通过使用扭矩控制的磨损测试仪来测量磨损特性，并且考虑TBR轮胎操作严重性的历史数据来计算磨损率。结果显示，嵌段共聚物化合物的耐磨性比对照共混物化合物的耐磨性低5%至7%。然而，通过使用嵌段共聚物代替NR和BR均聚物的共混物实现了滞后的显著减少。结果汇总在表10中。

[0203] 表9. 样品、制剂和混合步骤：

[0204]

|        |     |     |     |
|--------|-----|-----|-----|
| 实施例    | 5.1 | 5.2 | 5.3 |
| A.母料混合 |     |     |     |
| NR     | 60  | 60  |     |

[0205]

|                                |                                                                 |    |     |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----|-----|
| Ni 高顺式 BR                      | 40                                                              |    |     |
| 阴离子低顺式 BR                      |                                                                 | 40 |     |
| BR-b-IR（实施例 1.3）               |                                                                 |    | 100 |
| 炭黑                             | 45                                                              | 45 | 45  |
| 硬脂酸/蜡/N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺 | 2/2/0.95                                                        |    |     |
| B.生产性混合                        |                                                                 |    |     |
| 最终                             | 母料/硫/N-叔丁基苯并噻唑磺酰胺/二苯并噻唑二硫化物/二苯基胍/ZnO=149.95/1.5/0.5/0.5/0.3/2.5 |    |     |

[0206] 表10. 物理特性

[0207]

|                            |     |     |     |
|----------------------------|-----|-----|-----|
| 实施例                        | 5.1 | 5.2 | 5.3 |
| 扭矩控制的磨损（指数）                | 100 | 97  | 93  |
| 温度扫描                       |     |     |     |
| Tanδ 在 60°C、1.9%、10Hz（指数）下 | 100 | 98  | 152 |
| 应变扫描                       |     |     |     |
| Tanδ 在 10%、60°C、10Hz（指数）下  | 100 | 97  | 116 |

[0208] 不脱离本发明的范围和实质的各种变型和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。本发明不应被不当地局限于本文所示的示例性实施方案。

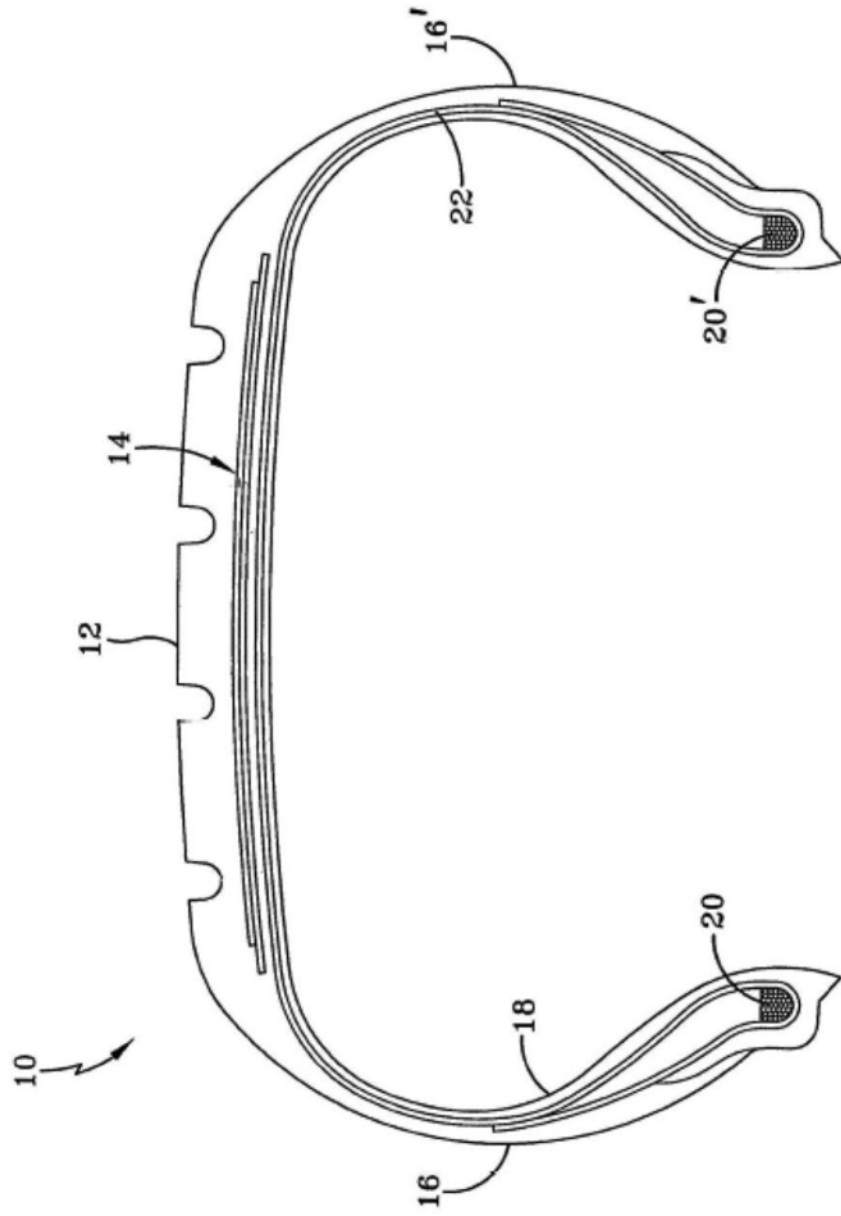


图1