[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)
C08F 4/54 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610170340.4

[43] 公开日 2007 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 101016355A

[22] 申请日 2006.12.28
[21] 申请号 200610170340.4
[30] 优先权
[32] 2005.12.28 [33] US [31] 60/754,535
[71] 申请人 株式会社普利司通
地址 日本东京都
[72] 发明人 史蒂文·骆 中川隆二
詹森·普尔顿 铃木英寿

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所
代理人 刘新宇

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

官能化聚合物

[57] 摘要

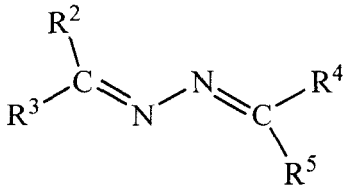
一种用于制备官能化聚合物的方法，该方法包括下列步骤：(i)通过使用镧系元素基催化剂聚合共轭二烯单体以形成反应性聚合物；(ii)将该反应性聚合物与吖嗪化合物反应。

1. 一种用于制备官能化聚合物的方法，该方法包括下列步骤：

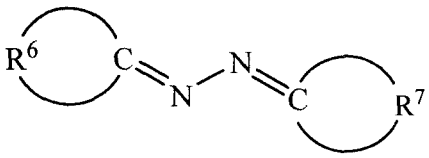
（ i ）通过使用镧系元素基催化剂聚合共轭二烯烃单体以形成反应性聚合物；以及

（ ii ）将该反应性聚合物与叶嗪化合物反应。

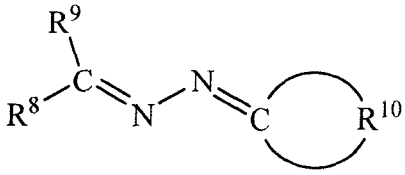
2. 一种用于制备官能化聚合物的方法，其中，该叶嗪化合物由下式来定义：



其中 R^2、R^3、R^4 和 R^5 各自独立地包括氢原子或单价有机基团，或其中，该叶嗪化合物由下式来定义：



其中 R^6 和 R^7 各自独立地为二价有机基团，或其中，该叶嗪化合物由下式来定义：



其中 R^8 和 R^9 各自独立地为氢或单价有机基团，且其中 R^{10} 为二价有机基团。

3. 一种用于制备官能化聚合物的方法，该方法包括下列步骤：

（ i ）通过使用镧系元素基催化剂聚合 1，3-丁二烯单体以形成反应性顺式-1,4-聚丁二烯聚合物，其中该镧系元素基催化剂通过组合镧系元素化合物、包括铝氧烷和至少一种其它有机铝化合物的烷基化剂以及任选的含卤素化合物来形成，条件是在不存在

任选的卤素化合物时，该镧系元素化合物或该烷基化剂包括不稳定的卤素原子；以及

（ii）将该反应性聚合物与吖嗪化合物反应，其中该吖嗪化合物与镧系元素基催化剂的镧系元素金属的摩尔比为约 1：1 至约 200：1。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其中该吖嗪化合物选自由下列组成的组中：醛吖嗪、酮吖嗪、环酮吖嗪、混合醛吖嗪、混合酮吖嗪、包括一个或多个杂环的醛吖嗪、包括一个或多个杂环的酮吖嗪以及混合醛酮吖嗪。

官能化聚合物

本申请要求于2005年12月28日提交的美国临时申请No. 60/754,535的利益，其引入此处以作参考。

技术领域

本发明的一个或多个实施方案涉及官能化聚合物以及它们的制造方法。

背景技术

镧系元素基催化剂体系可用于生产具有高含量的顺式-1,4-键的共轭二烯烃聚合物。通过使用镧系元素基催化剂制备的顺式-1,4-聚二烯烃可以显示假活性特性，因为在完成聚合时，一些聚合物链可以具有反应性端。

发明内容

在一个或多个实施方案中，本发明包括用于制备官能化聚合物的方法，该方法包含下列步骤：（ i ）通过使用镧系元素基催化剂聚合共轭二烯单体以形成反应性聚合物；和（ ii ）将该反应性聚合物与吖嗪化合物反应。

在一个或多个实施方案中，本发明进一步包括通过下列步骤制备的官能化聚合物：（ i ）通过使用镧系元素基催化剂聚合共轭二烯烃单体以形成反应性聚合物，和（ ii ）将该反应性聚合物与吖嗪化合物反应。

具体实施方式

根据本发明的一个或多个实施方案，共轭二烯烃单体可以用

镧系元素基催化剂体系聚合以形成假活性聚合物，然后此聚合物可以通过与吖嗪化合物反应来官能化。所得到的官能化聚合物可以用于制造轮胎组件。

共轭二烯烃单体的实例包括1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯和2,4-己二烯。两种或多种共轭二烯烃的混合物也可以用于共聚反应。

本发明的一个或多个实施方案的实施不受任何特别的镧系元素基催化剂选择的限制。在一个或多个实施方案中，催化剂组合物可以包括镧系元素化合物、烷基化剂和包括一个或多个不稳定卤素原子的含卤素化合物。在镧系元素化合物和/或烷基化剂包括一个或多个不稳定的卤素原子时，催化剂不必包括单独的含卤素化合物；例如，催化剂可以简单地包括卤化的镧系元素化合物和烷基化剂。在某些实施方案中，烷基化剂可以包括铝氧烷（aluminoxane）和至少一种其它的有机铝化合物。在又一实施方案中，含有非配位阴离子的化合物或非配位阴离子前体，即可以进行化学反应以形成非配位阴离子的化合物，可以用于含卤素化合物的替代物。在一个实施方案中，当烷基化剂包括有机铝氢化物化合物时，该含卤素化合物可以是如在美国专利No.7,008,899的卤化锡，该专利引入此处以作参考。在这些或其它方案中，除上述成分或组分外，其它有机金属化合物、路易斯碱和/或催化剂改进剂可以使用。例如，在一个实施方案中，含镍化合物可以用作分子量调节剂，如在美国专利No.6,699,813所公开的，该专利引入此处以作参考。

可以使用各种镧系元素化合物或其混合物。在一个或多个实施方案中，这些化合物可溶于烃溶剂例如芳族烃、脂族烃或脂环

族烃。在其他实施方案中，可悬浮于聚合介质中而形成催化活性物质的不溶于烃的镧系元素化合物是有用的。

镧系元素化合物可以包括下列至少一种原子：镧、钕、铈、镨、钜、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钕镨混合物。钕镨混合物可以包括从独居石砂中获得的稀土元素的商业混合物。

镧系元素化合物中的镧系元素原子可以是各种氧化态，其包括，但不限于0、+2、+3和+4价氧化态。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β-二酮酸盐、镧系元素烷氧化物或芳氧化物、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。

在不希望限制本发明的实施下，进一步的讨论将集中在钕化合物，尽管本领域的熟练的技术人员能够选择基于其它镧系元素系金属的类似化合物。

羧酸钕可以包括：甲酸钕、乙酸钕、丙烯酸钕、甲基丙烯酸钕、戊酸钕、葡糖酸钕、柠檬酸钕、富马酸钕、乳酸钕、马来酸钕、草酸钕、2-乙基己酸钕、新癸酸钕（a.k.a. versatate钕）、环烷酸钕、硬脂酸钕、油酸钕、苯甲酸钕和吡啶甲酸（picolinate）钕。

有机磷酸钕包括：二丁基磷酸钕、二戊基磷酸钕、二己基磷酸钕、二庚基磷酸钕、二辛基磷酸钕、双（1-甲基庚基）磷酸钕、双（2-乙基己基）磷酸钕、二癸基磷酸钕、二-十二烷基磷酸钕、二-十八烷基磷酸钕、二油烯基磷酸钕、二苯基磷酸钕、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。

有机膦酸钕可以包括：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、油烯基膦酸钕、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、油烯基油烯基膦酸钕、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。

有机次膦酸钕包括：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、油烯基次膦酸钕、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、二-十二烷基次膦酸钕、二-十八烷基次膦酸钕、二油烯基次膦酸钕、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。

氨基甲酸钕包括：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。

二硫代氨基甲酸钕包括：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。

黄原酸钕包括：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。

β-二酮酸钕可以包括：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、苯甲酰基丙酮酸钕和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸钕。

烷氧基或芳氧基钕包括：甲醇钕、乙醇钕、异丙醇钕、2-乙基己醇钕、苯酚钕、壬基苯酚钕和萘酚钕。

卤化钕包括氟化钕、氯化钕、溴化钕和碘化钕。合适的假卤化钕包括氰化钕、氰酸钕、硫代氰酸钕、叠氮钕和亚铁氰化钕。合适的卤氧化钕包括氟氧化钕、氯氧化钕和溴氧化钕。在使用卤化钕、卤氧化钕或其他含有不稳定卤素原子的钕化合物的情况下，该含钕化合物还可以充当含卤素化合物。可以将路易斯碱例如四氢呋喃（THF）用作在惰性有机溶剂中溶解这类钕化合物的助剂。

术语有机镧系元素化合物可以指含有至少一个镧系元素-碳键的任何镧系元素化合物。这些化合物主要是，尽管并非排他地含有环戊二烯（Cp）、取代的环戊二烯、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：Cp_3Ln、Cp_2LnR、Cp_2LnCl、$CpLnCl_2$、CpLn（cyclooctatetraene）、$(C_5Me_5)_2LnR$、LnR_3、$Ln(ally)_3$和$Ln(ally)_2Cl$，其中Ln表示镧系元素原子，R表示烃基。

可以使用各种烷基化剂或其混合物。还可被称为烃基化剂的烷基化剂包括可以将烃基转移到另一种金属上的有机金属化合物。一般而言，这些试剂包括正电性金属例如1、2和3族金属（ⅠA、ⅡA和ⅢA族金属）的有机金属化合物。在一个或多个实施方案中，烷基化剂包括有机铝和有机镁化合物。在烷基化剂包括不稳定的卤素原子的情况下，该烷基化剂还可以充当含卤素化合物。

术语“有机铝化合物”可以指含有至少一个铝-碳键的任何铝化合物。在一个或多个实施方案中，有机铝化合物可溶于烃溶剂。

在一个或多个实施方案中，有机铝化合物包括由式AlR_nX_{3-n}表示的那些，其中可以相同或不同的每一个R是通过碳原子连接在铝原子上的单价有机基团，其中可以相同或不同的每一个X是氢原子、卤素原子、羧基、烷氧基或芳氧基，并且其中n为1至3的整数。在一个或多个实施方案中，每一个R可以是烃基例如，但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、链烯基、环链烯基、取代的环链烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基。这些烃基可以含有杂原子例如，但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

有机铝化合物包括，但不限于，三烃基铝、氢化二烃基铝、二氢化烃基铝、二烃基铝羧酸盐、烃基铝双（羧酸盐）、烷氧基二烃基铝、二烷氧基烃基铝、卤化二烃基铝、二卤化烃基铝、芳氧基二烃基铝和二芳氧基烃基铝化合物。

三烃基铝化合物包括：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。

氢化二烃基铝化合物包括：氢化二乙基铝、氢化二正丙基铝、氢化二异丙基铝、氢化二正丁基铝、氢化二异丁基铝、氢化二正辛基铝、氢化二苯基铝、氢化二-对-甲苯基铝、氢化二苄基铝、氢化苯基乙基铝、氢化苯基正丙基铝、氢化苯基异丙基铝、氢化苯基正丁基铝、氢化苯基异丁基铝、氢化苯基正辛基铝、氢化对-甲苯基乙基铝、氢化对-甲苯基正丙基铝、氢化对-甲苯基异丙基

铝、氢化对-甲苯基正丁基铝、氢化对-甲苯基异丁基铝、氢化对-甲苯基正辛基铝、氢化苄基乙基铝、氢化苄基正丙基铝、氢化苄基异丙基铝、氢化苄基正丁基铝、氢化苄基异丁基铝和氢化苄基正辛基铝。

二氢化烃基铝包括：二氢化乙基铝、二氢化正丙基铝、二氢化异丙基铝、二氢化正丁基铝、二氢化异丁基铝和二氢化正辛基铝。

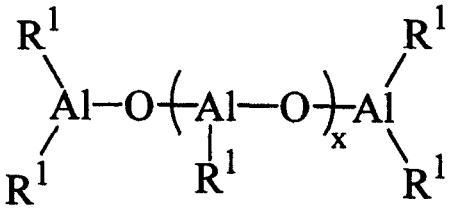
氯化二烃基铝化合物包括：氯化二乙基铝、氯化二正丙基铝、氯化二异丙基铝、氯化二正丁基铝、氯化二异丁基铝、氯化二正辛基铝、氯化二苯基铝、氯化二-对甲苯基铝、氯化二苄基铝、氯化苯基乙基铝、氯化苯基正丙基铝、氯化苯基异丙基铝、氯化苯基正丁基铝、氯化苯基异丁基铝、氯化苯基正辛基铝、氯化对-甲苯基乙基铝、氯化对-甲苯基正丙基铝、氯化对-甲苯基异丙基铝、氯化对-甲苯基正丁基铝、氯化对-甲苯基异丁基铝、氯化对-甲苯基正辛基铝、氯化苄基乙基铝、氯化苄基正丙基铝、氯化苄基异丙基铝、氯化苄基正丁基铝、氯化苄基异丁基铝和氯化苄基正辛基铝。

二氯化烃基铝包括：二氯化乙基铝、二氯化正丙基铝、二氯化异丙基铝、二氯化正丁基铝、二氯化异丁基铝和二氯化正辛基铝。

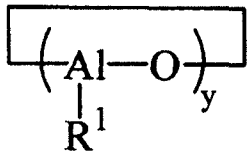
其他的有机铝化合物包括：己酸二甲基铝、辛酸二乙基铝、2-乙基己酸二异丁基铝、新癸酸二甲基铝、硬脂酸二乙基铝、油酸二异丁基铝、甲基铝双（己酸盐）、乙基铝双（辛酸盐）、异丁基铝双（2-乙基己酸盐）、甲基铝双（新癸酸盐）、乙基铝双（硬脂酸盐）、异丁基铝双（油酸盐）、二甲基铝甲醇盐、二乙基铝甲醇盐、二异丁基铝甲醇盐、二甲基铝乙醇盐、二乙基铝乙醇盐、二异丁基铝乙醇盐、二甲基铝苯酚盐、二乙基铝苯酚盐、二异丁基铝苯酚盐、甲基铝二甲醇盐、乙基铝二甲醇盐、异丁基铝二甲醇盐、甲基铝二乙醇盐、乙基铝二乙醇盐、异丁基铝二乙醇盐、甲基铝二苯酚盐、乙基铝二苯酚盐、异丁基铝二苯酚盐等，和其

混合物。

另一类有机铝化合物包括铝氧烷。铝氧烷包括可以由以下通式表示的低聚线型铝氧烷:



和可以由以下通式表示的低聚环状铝氧烷:



其中x可以为1至约100的整数,并且在其他实施方案中为约10至约50; y可以为2至约100的整数,并且在其他实施方案中为约3至约20; 并且其中可以相同或不同的每一个R^1可以是通过碳原子连接在铝原子上的单价有机基团。在一个或多个实施方案中,每一个R^1是烃基例如,但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、链烯基、环链烯基、取代的环链烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基。这些烃基可以含有杂原子例如,但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。应该注意的是: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。该惯例被普遍用于使用铝氧烷的催化剂领域。

可以通过将三烃基铝化合物与水反应来制备铝氧烷。该反应可以根据公知方法进行,这些方法例如为(1)其中可以将三烃基铝化合物溶于有机溶剂,然后与水接触的方法,(2)其中可以将三烃基铝化合物与含于例如金属盐中的结晶水或者吸附在无机或有机化合物中的水反应的方法,和(3)其中在将被聚合的单体或单体溶液的存在下可以将三烃基铝化合物与水反应的方法。

铝氧烷化合物包括:甲基铝氧烷(MAO)、改性的甲基铝氧烷

（MMAO）、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、正己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基己基铝氧烷、环己基铝氧烷、1-甲基环戊基铝氧烷、苯基铝氧烷、2,6-二甲基苯基铝氧烷等，和其混合物。可以采用本领域熟练技术人员所公知的技术，通过将甲基铝氧烷的约20－80%的甲基用C_2至C_{12}烃基，优选用异丁基取代而形成改性的甲基铝氧烷。

铝氧烷可以单独或者与其他的有机铝化合物组合使用。在一个实施方案中，将甲基铝氧烷和至少一种其它有机铝化合物（如AlR_nX_{3-n}）如氢化二异丁基铝组合使用。

术语有机镁化合物可以指含有至少一个镁-碳键的任何镁化合物。有机镁化合物可溶于烃溶剂。可以使用的一类有机镁化合物可由式MgR_2表示，其中可以相同或不同的每一个R是单价有机基团，条件是该基团通过碳原子连接在镁原子上。在一个或多个实施方案中，每一个R可以是烃基，且所得的镁化合物是二烃基镁化合物。烃基的实例包括，但并不限于，烷基、环烷基、取代的环烷基、链烯基、环链烯基、取代的环链烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基。这些烃基可以含有杂原子例如，但不限于氮、氧、硅、硫和磷原子。

合适的二烃基镁化合物的实例包括：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、二苄基镁，和其混合物。

可以使用的另一类有机镁化合物包括可由式RMgX表示的那些，其中R是单价有机基团，条件是该基团通过碳原子连接在镁原子上，X是氢原子、卤素原子、羧基、烷氧基或芳氧基。在一个或多个实施方案中，R可以是烃基例如，但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、链烯基、环链烯基、取代的环链烯基、芳基、烯丙

基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基。这些烃基可以含有杂原子例如，但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。在一个或多个实施方案中，X是羧基、烷氧基或芳氧基。

可由式RMgX表示的有机镁化合物的示例的物质包括，但不限于，氢化烃基镁、卤化烃基镁、羧酸烃基镁、烷氧基烃基镁、芳氧基烃基镁，和其混合物。

可由式RMgX表示的有机镁化合物的具体实例包括：氢化甲基镁、氢化乙基镁、氢化丁基镁、氢化己基镁、氢化苯基镁、氢化苄基镁、氯化甲基镁、氯化乙基镁、氯化丁基镁、氯化己基镁、氯化苯基镁、氯化苄基镁、溴化甲基镁、溴化乙基镁、溴化丁基镁、溴化己基镁、溴化苯基镁、溴化苄基镁、己酸甲基镁、己酸乙基镁、己酸丁基镁、己酸己基镁、己酸苯基镁、己酸苄基镁、甲基镁乙醇盐、乙基镁乙醇盐、丁基镁乙醇盐、己基镁乙醇盐、苯基镁乙醇盐、苄基镁乙醇盐、甲基镁苯酚盐、乙基镁苯酚盐、丁基镁苯酚盐、己基镁苯酚盐、苯基镁苯酚盐、苄基镁苯酚盐等，和其混合物。

可以使用含有一个或多个不稳定卤素原子的各种含卤素化合物，或其混合物。卤素原子的实例包括，但不限于氟、氯、溴和碘。也可以使用具有不同卤素原子的两种或多种含卤素化合物的组合。在一个或多个实施方案中，含卤素化合物可溶于烃溶剂。在其他实施方案中，可悬浮于聚合介质中而形成催化活性物质的不溶于烃的含卤素化合物可以是有用的。

含卤素化合物的合适类型包括，但不限于，元素卤素、混合卤素、卤化氢、有机卤化物、无机卤化物、金属卤化物、有机金属卤化物，和其混合物。

元素卤素包括氟、氯、溴和碘。混合卤素包括一氯化碘、一溴化碘、三氯化碘和五氟化碘。

卤化氢包括氟化氢、氯化氢、溴化氢和碘化氢。

有机卤化物包括叔丁基氯、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、苯亚甲基氯、苯亚甲基溴、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、氯代甲酸甲酯和溴代甲酸甲酯。

无机卤化物包括：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、四氟化硅、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。

金属卤化物包括：四氯化锡、四溴化锡、三氯化铝、三溴化铝、三氯化锑、五氯化锑、三溴化锑、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。

有机金属卤化物包括：氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、溴化二甲基铝、溴化二乙基铝、氟化二甲基铝、氟化二乙基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二溴化甲基铝、二溴化乙基铝、二氟化甲基铝、二氟化乙基铝、倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化异丁基铝、氯化甲基镁、溴化甲基镁、碘化甲基镁、氯化乙基镁、溴化乙基镁、氯化丁基镁、溴化丁基镁、氯化苯基镁、溴化苯基镁、氯化苄基镁、氯化三甲基锡、溴化三甲基锡、氯化三乙基锡、溴化三乙基锡、二氯化二叔丁基锡、二溴化二叔丁基锡、二氯化二丁基锡、二溴化二丁基锡、氯化三丁基锡和溴化三丁基锡。

含非配位阴离子的化合物是本领域公知的。通常，非配位阴

离子是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的空间庞大的阴离子。示例性的非配位阴离子包括四芳基硼酸盐阴离子和氟化四芳基硼酸盐阴离子。含非配位阴离子的化合物也含有抗衡阳离子如碳鎓、铵或膦阳离子。示例性的抗衡阳离子包括四芳基碳鎓和N,N-二烷基苯胺阳离子。含非配位阴离子和抗衡阳离子的化合物的实例包括四苯基碳鎓四（五氟苯基）硼酸盐、四（五氟苯基）硼酸N,N-二甲基苯胺盐、三苯基碳鎓四[3,5-双（三氟甲基）苯基]硼酸盐和四[3,5-双（三氟甲基）苯基]硼酸N,N-二甲基苯胺盐。

非配位阴离子前体包括可以在反应条件下形成非配位阴离子的化合物。示例的非配位阴离子前体包括三芳基硼化合物BR_3，其中R为强吸电子芳基基团如五氟苯基或3,5-双（三氟甲基）苯基。

在宽的催化剂浓度范围和催化剂成分比例下，上述的催化剂组合物可以具有用于将共轭二烯烃聚合成有规立构的聚二烯烃的高催化活性。据信催化剂组分可以相互作用而形成活性催化剂物质。还据信对于任何一种催化剂成分的最佳浓度可以取决于其它催化剂成分的浓度。

在一个或多个实施方案中，烷基化剂与镧系元素化合物的摩尔比（烷基化剂/Ln）可以为约1：1至约1000：1，在另一些实施方案中为约2：1至约500：1，并且在其它实施方案中为约5：1至约200：1。

在其中铝氧烷和至少一种其它有机铝试剂都用作烷基化剂的那些实施方案中，铝氧烷与镧系元素化合物的摩尔比（铝氧烷/Ln）可以为约5：1至约1000：1，在另一些实施方案中为约10：1至约700：1，并且在其它实施方案中为约20：1至约500：1；至少一种有机铝化合物与镧系元素化合物的摩尔比（Al/Ln）可以为约1：1至约200：1，在另一些实施方案中为约2：1至约150：1，并且

在其它实施方案中为约5：1至约100：1。

在一个或多个实施方案中，不稳定的卤素原子与镧系元素化合物的摩尔比（不稳定的卤素原子/Ln）可以为约0.5：1至约20：1，在另一些实施方案中为约1：1至约10：1，并且在其它实施方案中为约2：1至约6：1。

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镧系元素化合物的摩尔比（An/Ln）可以为约0.5：1至约20：1，在另一些实施方案中为约0.75：1至约10：1，并且在其它实施方案中为约1：1至约6：1。

催化剂组合物可以通过组合或混合催化剂成分来形成。尽管活性催化剂物质被认为是由于这种组合而产生，但是不同成分或组分之间的相互作用或反应程度并没有以任何大的确定度获知。因此，术语“催化剂组合物”已应用到包括这些成分的简单混合物、由物理或化学吸引力产生的多种成分的配合物、这些成分的化学反应产物或上述的组合。

本发明的催化剂组合物可以通过多种方法来形成。

在一个实施方案中，可以通过以逐步或同时的方式将催化剂成分加入到含有单体和溶剂的溶液，或者仅仅是本体单体中而原位形成催化剂组合物。在一个实施方案中，可以首先加入烷基化剂，随后是镧系元素化合物，接着是含卤素化合物（如果使用）或者是含非配位阴离子或非配位阴离子前体的化合物。

在另一个实施方案中，可以在可以为约-20℃至约80℃的合适温度下在聚合体系之外将催化剂成分预混，并且可以将所得的催化剂组合物老化几分钟至几天的时间，然后加入到单体溶液中。

在又一个实施方案中，可以在至少一种共轭二烯烃单体存在下使催化剂组合物预先形成。即，可以在可以为约-20℃至约80℃的合适温度下在少量共轭二烯烃单体的存在下将催化剂成分预

混。可用于预先形成催化剂的共轭二烯烃单体的量的范围可以为每mol镧系元素化合物约1至约500mol，在另一些实施方案中为约5至约250mol，并且在其它实施方案中为约10至约100mol。可以将所得的催化剂组合物老化几分钟至几天的时间，然后加入到将被聚合的共轭二烯烃单体的剩余部分中。

在又一个实施方案中，可以通过采用两阶段工序而形成催化剂组合物。第一个阶段可以涉及到：在可以为约-20℃至约80℃的合适温度下，在不存在共轭二烯烃单体下或者在少量共轭二烯烃单体存在下将烷基化剂与镧系元素化合物组合。在第二个阶段中，可以逐步或同时的方式将上述反应混合物和含卤素化合物、非配位阴离子或非配位阴离子前体装入到将被聚合的共轭二烯烃单体的剩余部分中。

当如上述方法中所述的那样在聚合体系之外制备催化剂组合物或者一种或多种催化剂成分的溶液时，可以使用有机溶剂或载体。该有机溶剂可以起到溶解催化剂组合物或成分的作用，或者该溶剂可简单地作为其中可悬浮催化剂组合物或成分的载体。有机溶剂可以对催化剂组合物呈惰性。可用的溶剂包括烃溶剂，例如芳族烃、脂族烃和脂环族烃。芳族烃溶剂的非限定例子包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、1,3,5-三甲基苯等。脂族烃溶剂的非限定例子包括：正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、异戊烷、异己烷、异庚烷（isopentanes）、异辛烷、2,2-二甲基丁烷、石油醚、煤油、汽油等。以及，脂环族烃溶剂的非限定例子包括环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷等。还可以使用上述烃的商业混合物。

可以通过在催化有效量的上述催化剂组合物的存在下将共轭二烯烃单体聚合来完成聚合物的制备。将用于聚合物质的总的催化剂浓度可以取决于多种因素的相互作用，例如成分的纯度、聚

合温度、所希望的聚合速率和转化率、所希望的分子量和许多其他因素。因此，除了说可以使用催化有效量的相应催化剂成分之外，不能确定地说明具体的总催化剂浓度。在一个或多个实施方案中，使用的镧系元素化合物的量可以为每100g共轭二烯烃单体约0.01至约2mmol，在另一些实施方案中为约0.02至约1mmol，并且在其它实施方案中为约0.05至约0.5mmol。

聚合可以在作为稀释剂的有机溶剂中进行。在一个实施方案中，可以采用溶液聚合体系，其是一种将被聚合的单体和形成的聚合物可溶于聚合介质的体系。作为选择，可以通过选择其中所形成的聚合物不可溶的溶剂而采用沉淀聚合体系。在这两种情况下，将要聚合的单体可以处于凝聚相中。同样，催化剂组分可溶解于或悬浮于有机溶剂中。在这些或其他实施方案中，催化剂成分或组分未被负载或未被浸渍在催化剂载体上。在其他实施方案中，可以将催化剂成分或组分负载。

在进行这些聚合中，将除了可用于制备催化剂组合物的有机溶剂的量之外的一定量的有机溶剂加入到聚合体系中。该附加的有机溶剂可以与用于制备催化剂组合物的有机溶剂相同或不同。可以选择对于用来催化聚合的催化剂组合物而言呈惰性的有机溶剂。例举的烃溶剂如上所述。当使用溶剂时，可以不将被聚合的单体的浓度限于特定的范围。然而，在一个或多个实施方案中，在聚合开始时存在于聚合介质中的单体的浓度可以为约3至约80wt%，在另一些实施方案中为约5至约50wt%，并且在其它实施方案中为约10至约30wt%。

还可以借助于本体聚合来进行共轭二烯烃的聚合，本体聚合是指其中基本不使用溶剂的聚合环境。本体聚合可以在凝聚的液相中或在气相中进行。

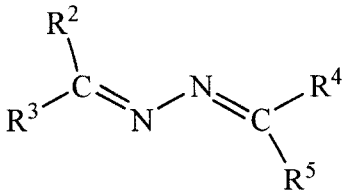
共轭二烯烃的聚合可以间歇方法、连续方法或者半连续方法

来进行。在半连续方法中，如果需要，可以将单体间歇地装入以替换已经聚合的单体。在任何情况下，可以通过使用惰性保护气体例如氮气、氩气或氦气伴随着适度至剧烈的搅拌在绝氧条件下进行聚合。聚合温度可以从低温例如-10℃或以下至高温例如100℃或以上广泛地变化。在一个实施方案中，聚合反应温度可以为约20℃至约90℃。可以通过外部冷却（例如借助于热控制的反应器夹套）、内部冷却（例如借助于通过使用与反应器相连的回流冷凝器将单体或溶剂蒸发或冷凝），或者这些方法的组合将聚合热除去。尽管采用的聚合压力可以广泛地变化，但可以保持约1大气压至约10大气压的压力范围。

通过使用本发明的一个或多个实施方案的镧系元素基催化剂组合物制备的聚合物在聚合混合物急冷之前可以包括反应性链末端。可以称为假活性聚合物的这些反应性聚合物能够与吖嗪化合物或其混合物反应以形成官能化聚合物。

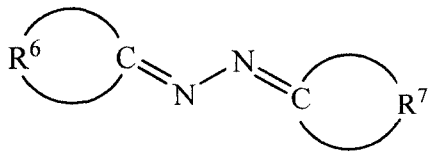
在一个或多个实施方案中，吖嗪化合物包括肼和醛、酮或两者的缩合产物。典型地，2摩尔醛和/或酮可以与1摩尔肼反应形成缩合产物吖嗪。2摩尔醛和/或酮可以相同或不同。在一个或多个实施方案中，在肼与单一类型的醛反应的情况下，反应产物包括处于位于各自氮原子上的一对孤对电子反位的烷基。例如，在2摩尔苯甲醛与肼反应的情况下，所得产物可以包括反,反-苯甲醛吖嗪。在另一实施方案中，特别是在由两种或多种不同的醛或醛和酮的混合物产生吖嗪的情况下，也可以形成顺式和/或反式结构。

在一个或多个实施方案中，吖嗪化合物可以包括由下式定义的那些：



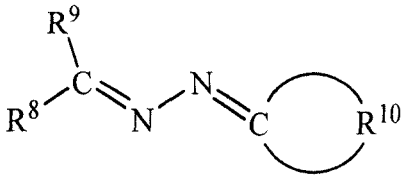
其中，R^2、R^3、R^4和R^5各自独立包括氢原子或单价有机基团。在一个或多个实施方案中，单价有机基团可以包括烃基或取代的烃基，例如，但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、链烯基、环链烯基、取代的环链烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基，每一基团优选含有从1个碳原子或形成基团的合适的最小的碳原子数至20个碳原子。这些烃基可以含有杂原子例如，但不限于氮、硼、氧、硅、硫和磷原子。在一个或多个实施方案中，R^2、R^3、R^4和R^5的一个或多个包括杂环取代基。

在一个或多个实施方案中，吖嗪化合物可以包括由下式定义的那些：



其中R^6和R^7包括二价有机基团。在一个或多个实施方案中，二价有机基团可以包括亚烃基或取代的亚烃基，例如，但不限于亚烷基、环亚烷基、取代的亚烷基、取代的环亚烷基、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、取代的亚芳基，每一基团优选含有从1个碳原子或形成基团的合适的最小碳原子数至20个碳原子。取代的亚烃基包括其中一个或多个氢原子已被取代基如烷基取代的亚烃基。二价有机基团也可以含有一种或几种杂原子例如，但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。在一个或多个实施方案中，R^8和/或R^9形成杂环基。

在一个或多个实施方案中，吖嗪化合物可以包括由下式定义的那些：



其中R^8和R^9各自独立地为氢或单价有机基团，且R^{10}为二价有机基

团。

吖嗪化合物包括醛吖嗪、酮吖嗪、环酮吖嗪、混合醛吖嗪、混合酮吖嗪、包括一个或多个杂环的醛吖嗪、包括一个或多个杂环的酮吖嗪以及混合醛酮吖嗪。

醛吖嗪的实例包括甲醛吖嗪、乙醛吖嗪、丙醛吖嗪、丁醛吖嗪、戊醛吖嗪、环戊烷甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、己醛吖嗪、环己烷甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、庚醛吖嗪、环庚烷甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、辛醛吖嗪、环辛烷甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、壬醛吖嗪、环壬烷甲醛（carboxaldehyde）吖嗪和苯甲醛吖嗪。

混合醛吖嗪的实例包括苯甲醛丙醛吖嗪、环戊烷甲醛（carboxaldehyde）丁醛吖嗪、乙醛丙醛吖嗪、环己烷甲醛（carboxaldehyde）辛醛吖嗪和环壬烷甲醛（carboxaldehyde）庚醛吖嗪。

包括一个或多个杂环的醛吖嗪的实例包括2-吡啶甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、四氢呋喃-3-甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、3-呋喃甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、N-甲基-4-吡唑甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、N-甲基-2-吡咯甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、N-甲基-2-咪唑甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、N-甲基-吲哚-3-甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、N-甲基-1,2,3-三唑-4-甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、N-甲基-1,2,4-三唑-3-甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、2-呋喃甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、吡嗪甲醛（carboxaldehyde）吖嗪、2-三唑甲醛（carboxaldehyde）吖嗪和2-噻吩甲醛（carboxaldehyde）吖嗪。

酮吖嗪的实例包括乙酮吖嗪、丙酮吖嗪、丁酮吖嗪、戊酮吖嗪、己酮吖嗪、庚酮吖嗪、辛酮吖嗪和壬酮吖嗪。

环酮吖嗪的实例包括环丁酮吖嗪、环戊酮吖嗪、环己酮吖嗪、

环庚酮吖嗪、环辛酮吖嗪、环壬酮吖嗪、环癸酮吖嗪、环十一烷酮吖嗪、环十二烷酮吖嗪、环十三烷酮吖嗪。

混合酮吖嗪的实例包括乙酮丙酮吖嗪、乙酮戊酮吖嗪、丙酮戊酮吖嗪、庚酮辛酮吖嗪、丁酮壬酮吖嗪。

包括一个或多个杂环的酮吖嗪的实例包括2-乙酰噻唑吖嗪、2-乙酰吡啶吖嗪、3-乙酰吡啶吖嗪、4-乙酰吡啶吖嗪、双（2-吡啶基）酮吖嗪、2-乙酰基-1-甲基吡咯吖嗪和3-乙酰基-1-甲基吡咯吖嗪。

混合醛酮吖嗪的实例包括乙醛戊酮吖嗪、丙醛己酮吖嗪和乙醛丁酮吖嗪。

在一个或多个实施方案中，假活性聚合物和吖嗪化合物可以通过在制备或储存假活性聚合物的相同介质中组合或混合它们来反应。例如，在假活性聚合物在溶液中合成的情况下，可以将吖嗪化合物加入到含有假活性聚合物的溶液中。在一个或多个实施方案中，吖嗪化合物可以与假活性聚合物在假活性聚合物急冷前反应。在一个或多个实施方案中，吖嗪化合物与假活性聚合物之间的反应可以在达到起因于合成假活性聚合物的峰值聚合温度的30分钟内发生，在另一些实施方案中为5分钟内，在其它实施方案中为1分钟内发生。在一个或多个实施方案中，假活性聚合物与吖嗪化合物之间的反应可以在峰值聚合温度下发生。在另一些实施方案中，假活性聚合物与吖嗪化合物之间的反应可以在假活性聚合物被储存后发生。在一个或多个实施方案中，假活性聚合物的储存可以在惰性气氛下在室温或以下发生。在一个或多个实施方案中，吖嗪化合物与假活性聚合物之间的反应可以在从约10℃至150℃的温度下发生，在另一些实施方案中在约20℃至约100℃的温度下发生。

可以与假活性聚合物反应的吖嗪化合物的量可以根据官能化

的所需程度来变化。在一个或多个实施方案中，所使用的叶嗪化合物的量参考镧系元素化合物中的镧系元素金属来描述。例如，叶嗪化合物与镧系元素金属的摩尔比可以为从约1：1至约200：1，在另一些实施方案中为5：1至约150：1，在其它实施方案中为10：1至100：1。

在一个或多个实施方案中，在假活性聚合物与叶嗪化合物之间的反应实现或完成后，为了使任何残留的反应性聚合物链和催化剂或催化剂组分失活，可以将猝灭剂（quenching agent）加入至聚合混合物中。猝灭剂可以包括质子化合物，其包括但不限于醇、羧酸、无机酸、水或其混合物。抗氧化剂如2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚可以在加入猝灭剂前或加入猝灭剂后一起加入。所使用的抗氧化剂的量可以为聚合物产物的0.2wt%至1wt%的范围内。

当聚合混合物已经冷却时，可以通过采用本领域公知的任何常规的脱溶剂化和干燥工序将聚合物产品从聚合混合物中回收。例如，可以通过将聚合物浆进行蒸汽脱溶剂化，随后在热空气管道中将所得的聚合物碎屑干燥而将聚合物回收。作为选择，可以通过将聚合物浆在滚筒干燥器上直接干燥而将聚合物回收。干燥聚合物中挥发性物质的含量可以低于聚合物的1wt%，并且在另一些实施方案中低于聚合物的0.5wt%。

在聚合1,3-丁二烯的情况下，通过采用聚苯乙烯标准物和用于聚丁二烯的Mark-Houwink常数校准的凝胶渗透色谱（GPC）测定的聚丁二烯的数均分子量（M_n）可以为约5,000至约200,000，在其它实施方案中为约25,000至约150,000，并且在另一些实施方案中为约50,000至约120,000。聚合物的多分散性可以为约1.5至约5.0，在另一些实施方案中为约2.0至约4.0。

在制备顺式-1,4-聚二烯烃的情况下，它们可以具有大于约60%，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%，并且在另一些实施方案中大于约95%的顺式-1,4-键含量。而且，这些聚合物可以具有小于约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%，并且在另一些实施方案中小于1%的1,2-键含量。该顺式-1,4-和1,2-键含量可以通过红外光谱测定。

本发明的官能化聚合物特别可用于制备轮胎部件。可以通过将本发明的官能化聚合物单独或者与其他橡胶态聚合物一起使用来制备这些轮胎部件。可以使用的其他橡胶态聚合物包括天然和合成弹性体。合成弹性体通常得自于共轭二烯烃单体的聚合。可以将这些共轭二烯烃单体与其他单体例如乙烯基芳族单体共聚。其他的橡胶态聚合物可以得自于乙烯以及一种或多种α-烯烃和任选的一种或多种二烯烃单体的聚合。

可用的橡胶态聚合物包括：天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯-共聚-异戊二烯、氯丁橡胶、聚（乙烯-共聚-丙烯）、聚（苯乙烯-共聚-丁二烯）、聚（苯乙烯-共聚-异戊二烯），和聚（苯乙烯-共聚-异戊二烯-共聚-丁二烯）、聚（异戊二烯-共聚-丁二烯）、聚（乙烯-共聚-丙烯-共聚-二烯烃）、聚硫橡胶、丙烯酸橡胶、氨基甲酸酯橡胶、硅橡胶、表氯醇橡胶，和其混合物。这些弹性体可以具有包括线型、支化和星形的无数大分子结构。还可以加入通常用于橡胶复合的其他成分。

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

可以使用大量的橡胶固化剂（也称为硫化剂），其包括硫或过氧化物基的固化体系。固化剂描述于Kirk-Othmer，ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY，20卷，365-468页（1982年第3版），特别是Vulcanization Agents and

Auxiliary Materials，390-402页和A.Y.Coran，Vulcanization，ENCYCLOPEDIA OF Polymer SCIENCE AND ENGINEERING，（1989年第2版）中，这些在此引入作为参考。硫化剂可以单独或者组合使用。

可以使用的其他组分包括：促进剂、油、蜡、烧焦抑制剂、加工助剂、氧化锌、增粘树脂、增强树脂、脂肪酸例如硬脂酸、胶溶剂，和一种或多种另外的橡胶。

这些橡胶组合物可用于形成轮胎部件例如胎面、副胎面花纹条（subtreads）、黑胎侧、胎体帘线层表层（body ply skins）、胎边芯等。优选地，将官能化聚合物用于胎面配方。在一个或多个实施方案中，基于该配方中橡胶的总重量，这些胎面配方可以包括约10wt%至约100wt%，在另一些实施方案中为约35wt%至约90wt%，并且其它实施方案中为约50wt%至约80wt%的官能化聚合物。

在一个或多个实施方案中，可以通过形成包括橡胶组分和填料（该橡胶组分任选地包括本发明的官能化聚合物）的初始母料而制备可硫化的橡胶组合物。可以在约25℃至约125℃的起始温度以及约135℃至约180℃的排出温度下将该初始母料混合。为了防止过早硫化（也被称为烧焦），该初始母料可以不包含硫化剂。一旦该初始母料被加工，则可以在优选不引发硫化过程的最后混合阶段中在低温下将硫化剂引入和混合到初始母料中。任选地，可以在母料混合阶段与最后混合阶段之间采用有时被称作回炼的附加混合阶段。可以在这些回炼期间加入包括本发明的官能化聚合物的多种成分。正如在Rubber Technology（1973年第2版）的The Compounding and Vulcanization of Rubber中披露的那样，本文中采用的橡胶配混技术和添加剂通常是公知的。

正如在美国专利Nos.5,227,425、5,719,207、5,717,022和欧

洲专利No.890,606中描述的那样，适用于二氧化硅填充的轮胎配方的混合条件和工序也是公知的，所有这些专利在此引入作为参考。在一个或多个实施方案中，在将二氧化硅用作填料（单独或者与其他填料组合）的情况下，可以在混合期间将偶联剂和/或防护剂（shielding agent）加入橡胶配方。可用的偶联剂和防护剂披露于美国专利Nos.3,842,111、3,873,489、3,978,103、3,997,581、4,002,594、5,580,919、5,583,245、5,663,396、5,674,932、5,684,171、5,684,172、5,696,197、6,608,145、6,667,362、6,579,949、6,590,017、6,525,118、6,342,552和6,683,135中，这些专利在此引入作为参考。在一个实施方案中，通过在基本不存在偶联剂和防护剂下包含本发明的官能化聚合物和氧化硅而制备该初始母料。

在将可硫化橡胶组合物用于轮胎的制造的情况下，可以根据常用的轮胎制造技术，包括标准橡胶成型、模塑和硫化技术，将这些组合物加工成轮胎部件。一般而言，通过在模具中将可硫化组合物加热；例如可以将其加热至约140至约180℃来进行硫化。硫化或交联的橡胶组合物可被称作硫化橡胶，其通常含有热固性的三维聚合物网状结构。其他成分例如加工助剂和填料可以均匀地分散于整个该硫化的网状结构。充气轮胎可以如美国专利Nos.5,866,171、5,876,527、5,931,211和5,971,046中阐述的那样制成，这些专利在此引入作为参考。

为了解释本发明的实践，制备并且试验了以下实施例。然而，这些实施例不应该被看作是限制本发明的范围。权利要求书将用于限定本发明。

实施例

实施例1 合成未改性的顺式-1,4-聚丁二烯（对照聚合物）

向装配有涡轮式搅拌器叶片的2加仑的反应器中加入1403g己

烷和3083g在己烷中的20.6wt%丁二烯。预形成的催化剂通过混合7.35ml在甲苯中的4.32M甲基铝氧烷、1.66g在己烷中的20.6wt%1,3-丁二烯、0.59ml在环己烷中的0.537M柯赫酸(versatate)钕、6.67ml在己烷中的1.0M氢化二异丁基铝和1.27ml在己烷中的1.0M氯化二乙基铝而制备的。将催化剂老化15分钟并装入反应器中。然后将反应夹套的温度设定至65℃。在加入催化剂后53分钟，聚合混合物被冷却至室温。将所得的聚合物浆用12升含有5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇凝固，然后滚筒干燥。使用Monsanto门尼粘度计，采用大的转子、1分钟的加热时间和4分钟的运行时间，在100℃下测定的聚合物的门尼粘度(ML_{1+4})为29.4。如通过凝胶渗透色谱（GPC）所测量的那样，该聚合物具有数均分子量（M_n）116,900，重均分子量（M_w）217,200，分子量分布（M_w/M_n）1.86。该聚合物的红外光谱分析表明：顺式-1,4-键含量为94.5%，反式-1,4-键含量为5.0%，1,2-键含量为0.5%。

实施例2 合成用反,反-苯甲醛吖嗪（BAZ）改性的顺式-1,4-聚丁二烯

向装配有涡轮式搅拌器叶片的2加仑的反应器中加入1586g己烷和2900g在己烷中的21.9wt%丁二烯。预形成的催化剂通过混合7.35ml在甲苯中的4.32M甲基铝氧烷、1.57g在己烷中的21.9wt%1,3-丁二烯、0.59ml在环己烷中的0.537M柯赫酸(versatate)钕、6.67ml在己烷中的1.0M氢化二异丁基铝和1.27ml在己烷中的1.0M氯化二乙基铝而制备。将催化剂老化15分钟并装入反应器中。然后将反应夹套的温度设定至65℃。在加入催化剂后7分钟，将聚合混合物冷却至室温。将434g所得的活性聚合物浆转移至经氮吹洗的瓶中，接着加入3.50ml在甲苯中的0.52M的反,反-苯甲醛吖嗪。将该瓶在保持在65℃的水浴中翻滚35分钟。将所得的混合物浆用3升含有0.5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇凝固，然

后滚筒干燥，以得到具有下列性质的改性聚合物：ML_{1+4}=29.9，M_n=123,400，M_w=212,100，M_w/M_n=1.72，顺式-1,4-键=94.3%，反式-1,4-键=5.2%和1,2-键=0.5%。

实施例3-4 BAZ改性聚合物对未改性聚合物的配合评价

将实施例1-2中生产的聚合物样品在炭黑填充的橡胶硫化产品中进行评价。该硫化产品的组合物在表1示出；在表中的数字表示为每100重量份橡胶（phr）的份数。硫化产品的物理性质汇总于表2。

表1

成分	实施例 3	实施例 4
实施例 1 的聚合物	80	0
实施例 2 的聚合物	0	80
聚异戊二烯	20	20
炭黑	50	50
油	10	10
蜡	2	2
抗氧化剂	1	1
氧化锌	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
促进剂	1.3	1.3
硫	1.5	1.5
总量	170.3	170.3

表2

性质	实施例 3	实施例 4
聚合物类型	未改性	BAZ 改性
聚合物在 100°C 下的 ML	29.4	29.9
在 130°C（MPa）下配混物的 ML	52.7	53.1
在 23°C 下的 300%模量	8.97	10.17
在 23°C 下的 Tb （MPa）	12.5	15.4
在 23°C 下的 Eb （%）	376	396
ΔG′ （MPa）	2.26	1.22
在 50°C 下的 tanδ	0.137	0.0990

使用在ASTM-D 412中所述的标准工序测量拉伸机械性质。拉伸测试的样品具有环状，厚度为1.9mm。Payne效应（ΔG′）数据和滞后（tanδ）数据是从动态应变扫描（dynamic strain sweep）实验中获得的，该实验在50℃和1Hz下、在从0.25%至14.75%扫描下进行。ΔG′为0.25%应变下的G′和14.75%应变下的G′的差。

如表2中所能看到的，BAZ改性聚合物样品显示出比未改性的聚合物样品更低的在50℃下的tanδ，表明聚合物的BAZ改性降低了滞后现象。BAZ改性的聚合物样品也给出了比未改性聚合物样品更低的ΔG′，表明Payne效应已降低，这是因为BAZ改性聚合物和炭黑之间更强的相互作用。

在不偏离本发明的范围和精神下作出的各种改进和改变对于本领域那些技术人员而言将变得显而易见。本发明并不仅仅限于本文中阐述的说明性实施方案。