



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113906058 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 17

(21) 申请号 202080041119.7

(22) 申请日 2020.05.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113906058 A

(43) 申请公布日 2022.01.07

(30) 优先权数据
62/844,314 2019.05.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/031874 2020.05.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/227531 EN 2020.11.12

(73) 专利权人 普利司通美国轮胎运营有限责任公司
地址 美国田纳西州

(72) 发明人 J·A·西塞奇 特伦斯·E·霍根
詹姆斯·J·库赫尔三世

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 钟晶 钟海胜

(51) Int.Cl.
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101600736 A, 2009.12.09
CN 102348748 A, 2012.02.08
CN 102574955 A, 2012.07.11
CN 108699179 A, 2018.10.23
CN 112204058 A, 2021.01.08
JP 2001139633 A, 2001.05.22
JP 2010260919 A, 2010.11.18

审查员 张铭倚

权利要求书2页 说明书34页

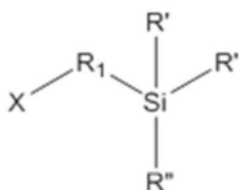
(54) 发明名称

改性的高顺式聚丁二烯聚合物、相关方法和橡胶组合物

(57) 摘要

本文公开了用于制备改性的高顺式聚丁二烯聚合物的方法、改性的高顺式聚丁二烯聚合物,以及使用该改性的高顺式聚丁二烯聚合物制备的轮胎部件。所述方法使用指定的催化剂体系,利用式(I)的官能化化合物由一定量的1,3-丁二烯单体制备所述改性的高顺式聚丁二烯。

1. 一种改性的高顺式聚丁二烯聚合物, 其具有与如下的式 (I) 的官能化化合物的残基键合的聚合物链



其中X为与活性末端聚合物链反应的基团, 并且选自由以下组成的组: 氰基、环氧基、酮、醛、酯和酸酐, 并且与具有式 (I) 的官能化化合物的残基键合的每个聚合物链通过X基团与所述官能化化合物的残基键合,

R^1 选自 C_1 - C_{20} 的亚烷基, 其中前述中的每一个任选地含有一个不饱和碳-碳键,

每个 R' 选自 C_1 - C_{20} 的烷氧基, 并且

R'' 选自 C_1 - C_{20} 的烷基或 C_6 - C_{20} 的芳基,

其中每条聚合物链通过所述X基团与所述官能化化合物的所述残基键合, 并且所述改性的高顺式聚丁二烯具有

92~98%的顺式1,4-键含量,

在100°C处40-70的初始门尼粘度 ML_{1+4} , 以及

在100°C处不超过120的老化门尼粘度 ML_{1+4} , 其中所述老化门尼粘度是在100°C处老化2天来测量的,

其中所述改性的高顺式聚丁二烯是通过使用摩尔比率为50:1至2:1的式 (I) 的官能化化合物与催化剂体系的方法来制备, 所述摩尔比率基于官能化化合物的摩尔数与催化剂体系中主要金属的摩尔数, 并且

其中所述改性的高顺式聚丁二烯满足:

a. 具有150,000克/摩尔至2,000,000克/摩尔的 M_w ;

b. 具有80,000克/摩尔至800,000克/摩尔的 M_n ; 和

c. 具有1.5至4的 M_w/M_n 。

2. 根据权利要求1所述的改性的高顺式聚丁二烯聚合物, 其中式 (I) 的官能化化合物以式 (I) 的官能化化合物与催化剂体系的摩尔比例为50:1至10:1的摩尔比率使用。

3. 根据权利要求1或2所述的改性的高顺式聚丁二烯聚合物, 其中式 (I) 的X为环氧基团。

4. 根据权利要求3所述的改性的高顺式聚丁二烯聚合物, 其中式 (I) 的X为环氧丙氧基团, 并且所述聚合物链与来自所述环氧基团的碳原子键合。

5. 根据权利要求1或2所述的改性的高顺式聚丁二烯聚合物, 其中式 (I) 的X为氰基基团。

6. 一种用于制备根据权利要求1-5中任一项所述的改性的高顺式聚丁二烯聚合物的方法, 所述方法包括

A. 提供催化剂体系, 所述催化剂体系选自以下a、b或c中的一种:

a. 镧系元素基催化剂体系, 所述镧系元素基催化剂体系包含 (i) 镧系元素化合物、(ii) 烷基化试剂和 (iii) 卤素源, 其中 (iii) 可任选地由 (i)、(ii)、或者 (i) 和 (ii) 两者提供,

b. 镍基催化剂体系,所述镍基催化剂体系包含(i)镍化合物,所述镍化合物任选地与醇组合,(ii)有机铝、有机镁、有机锌化合物或它们的组合,以及(iii)含氟化合物或其复合物,或

c. 钴基催化剂体系,所述钴基催化剂体系包含(i)钴化合物,(ii)有机卤化铝,以及(iii)任选地水;

B. 使用(A)的所述催化剂体系使1,3-丁二烯聚合产生具有活性末端的聚合物链,

C. 使来自(B)的所述活性末端聚合物链与具有式(I)的官能化化合物反应,

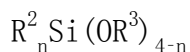
从而产生具有92~98%的顺式1,4-键含量的改性的高顺式聚丁二烯,

D. 分离(C)的所述改性的高顺式聚丁二烯,以产生最终的改性的高顺式聚丁二烯,

其中所述官能化化合物以50:1至2:1的摩尔比率使用,所述摩尔比率基于官能化化合物的摩尔数:所述催化剂体系的主要金属的摩尔数。

7. 根据权利要求6所述的方法,所述方法还包括:

在(D)之前,使来自(C)的所述改性的高顺式聚丁二烯与如下的式(II)的稳定剂反应:



其中 R^2 选自由 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_4 至 C_{10} 环烷基或 C_5 至 C_{20} 芳族基团组成的组,

其中 R^3 可与 R^2 相同或不同,并且选自 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_4 至 C_{10} 环烷基或 C_5 至 C_{20} 芳族基团,并且

n 为1至3的整数。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述稳定剂与如下的式(III)的淬灭剂一起使用:



其中 R^4 选自H和由 C_1 至 C_{18} 烷基组成的组。

改性的高顺式聚丁二烯聚合物、相关方法和橡胶组合物

技术领域

[0001] 本申请涉及改性的高顺式聚丁二烯聚合物、相关方法和轮胎橡胶组合物。

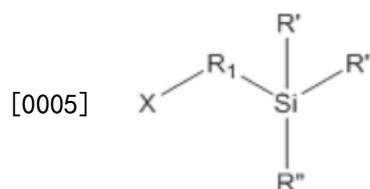
背景技术

[0002] 高顺式聚丁二烯聚合物在工业中具有许多用途,包括在用于轮胎部件诸如轮胎胎面的轮胎橡胶组合物中的用途。通过某些官能化化合物改性此类高顺式聚丁二烯聚合物以增加填料-聚合物相互作用可导致具有期望初始门尼粘度的聚合物,但此类聚合物在老化时可能倾向于门尼粘度增加,从而在储存改性的聚合物方面产生挑战。

发明内容

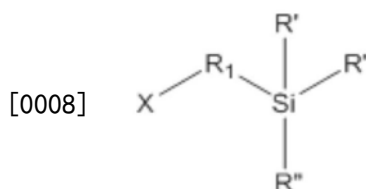
[0003] 本文公开了改性的高顺式聚丁二烯聚合物、用于制备改性的高顺式聚丁二烯聚合物的方法、以及包含改性的高顺式聚丁二烯聚合物的轮胎橡胶组合物。

[0004] 在第一实施方案中,提供了一种用于制备改性的高顺式聚丁二烯聚合物的方法。根据第一实施方案,该方法包括:(A)提供催化剂体系,该催化剂体系包含(a)镧系元素基催化剂体系,该镧系元素基催化剂体系包含(i)镧系元素化合物、(ii)烷基化试剂和(iii)卤素源,其中(iii)可任选地由(i)、(ii)、或者(i)和(ii)两者提供;(b)镍基催化剂体系,该镍基催化剂体系包含(i)镍化合物,该镍化合物任选地与醇组合,(ii)有机铝、有机镁、有机锌化合物或它们的组合,以及(iii)含氟化合物或其复合物;或(c)钴基催化剂体系,该钴基催化剂体系包含(i)钴化合物,(ii)有机卤化铝,以及(iii)任选地水;(B)使用(A)的所述催化剂体系使1,3-丁二烯聚合产生具有活性末端的聚合物链;(C)使来自(B)的所述活性末端聚合物链与具有如下的式(I)的官能化化合物反应



[0006] 其中X为与活性末端聚合物链反应的基团,并且选自由以下组成的组:氰基、环氧基、酮、醛、酯和酸酐, R^1 选自 C_1-C_{20} 的亚烷基,其中前述中的每一个任选地含有一个不饱和碳-碳键,每个 R' 选自 C_1-C_{20} 的烷氧基,并且 R'' 选自 C_1-C_{20} 的烷基或 C_6-C_{20} 的芳基,从而产生具有至少92%的顺式1,4-键含量的改性的高顺式聚丁二烯;(D)分离(C)的改性的高顺式聚丁二烯,以产生最终的改性的高顺式聚丁二烯,该最终的改性的高顺式聚丁二烯具有在100℃处20-100的初始门尼粘度 ML_{1+4} ,以及在100℃处不超过120的老化门尼粘度 ML_{1+4} 。

[0007] 在第二实施方案中,提供了一种改性的高顺式聚丁二烯聚合物。根据第二实施方案,该改性的高顺式聚丁二烯聚合物具有与具有如下的式(I)的官能化化合物的残基键合的聚合物链



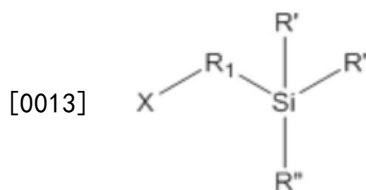
[0009] 其中X为与活性末端聚合物链反应的基团,并且选自由以下组成的组:氰基、环氧基、酮、醛、酯和酸酐, R^1 选自 C_1 - C_{20} 的亚烷基,其中前述中的每一个任选地含有一个不饱和碳-碳键, R' 选自 C_1 - C_{20} 的烷氧基,并且 R'' 选自 C_1 - C_{20} 的烷基或 C_6 - C_{20} 的芳基,并且其中每个聚合物链通过X基团与官能化化合物的残基键合,并且聚合物具有在 100°C 处20-100的初始门尼粘度 ML_{1+4} 和在 100°C 处不超过120的老化门尼粘度 ML_{1+4} 。

[0010] 在第三实施方案中,提供了一种包含橡胶组合物的轮胎部件,该橡胶组合物包含第二实施方案的高顺式改性聚丁二烯或通过第一实施方案的方法制备的高顺式改性聚丁二烯。根据第三实施方案,轮胎部件的橡胶组合物包含(a)弹性体组分,该弹性体组分包含:(i) 10phr-100phr的根据第二实施方案的高顺式改性聚丁二烯聚合物或由第一实施方案的方法产生的高顺式改性聚丁二烯聚合物,以及(ii) 0phr-90phr的至少一种附加的选自由未改性的聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯、天然橡胶、聚异戊二烯组成的组的聚合物;(b) 增强填料组分,该增强填料组分包含:(i) 10phr-200phr的增强二氧化硅填料,以及(ii) 0phr-50phr的增强碳黑填料,其中该增强碳黑填料以不超过增强二氧化硅填料的重量的20%的量存在;(c) 增塑组分,该增塑组分包含:(i) 0phr-50phr、优选地0phr-30phr,以及(ii) 0phr-60phr的至少一种具有至少 30°C 的Tg的烃树脂;以及(d) 固化包。

具体实施方式

[0011] 本文公开了改性的高顺式聚丁二烯聚合物、用于制备改性的高顺式聚丁二烯聚合物的方法、以及包含改性的高顺式聚丁二烯聚合物的轮胎橡胶组合物。

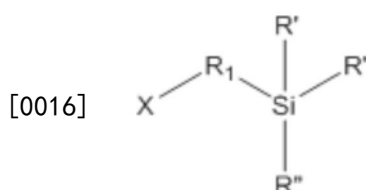
[0012] 在第一实施方案中,提供了一种用于制备改性的高顺式聚丁二烯聚合物的方法。根据第一实施方案,该方法包括:(A) 提供催化剂体系,该催化剂体系包含(a) 镧系元素基催化剂体系,该镧系元素基催化剂体系包含(i) 镧系元素化合物、(ii) 烷基化试剂和(iii) 卤素源,其中(iii) 可任选地由(i)、(ii)、或者(i)和(ii)两者提供;(b) 镍基催化剂体系,该镍基催化剂体系包含(i) 镍化合物,该镍化合物任选地与醇组合,(ii) 有机铝、有机镁、有机锌化合物或它们的组合,以及(iii) 含氟化合物或其复合物;或(c) 钴基催化剂体系,该钴基催化剂体系包含(i) 钴化合物,(ii) 有机卤化铝,以及(iii) 任选地水;(B) 使用(A)的所述催化剂体系使1,3-丁二烯聚合产生具有活性末端的聚合物链;(C) 使来自(B)的所述活性末端聚合物链与具有如下的式(I)的官能化化合物反应



[0014] 其中X为与活性末端聚合物链反应的基团,并且选自由以下组成的组:氰基、环氧基、酮、醛、酯和酸酐, R^1 选自 C_1 - C_{20} 、优选地 C_1 - C_{10} 、更优选地 C_1 - C_3 的亚烷基,其中前述中的每

一个任选地含有一个不饱和碳-碳键,每个R'选自C₁-C₂₀的烷氧基,优选地C₁-C₁₀的烷氧基,更优选地C₁-C₆的烷氧基,最优选地C₁或C₂的烷氧基,并且R''选自C₁-C₂₀的烷基或C₆-C₂₀的芳基,优选地C₁-C₁₀的烷基或C₆-C₁₄的芳基,更优选地C₁-C₆的烷基或C₆的芳基,从而产生具有至少92%、优选地至少94%的顺式1,4-键含量的改性的高顺式聚丁二烯;(D)分离(C)的改性的高顺式聚丁二烯,其中该分离优选地通过蒸汽蒸馏进行,以产生最终的改性的高顺式聚丁二烯,该最终的改性的高顺式聚丁二烯具有在100℃处20-100、优选地30-80的初始门尼粘度ML₁₊₄和在100℃处不超过120、优选地不超过105的老化门尼粘度ML₁₊₄。

[0015] 在第二实施方案中,提供了一种改性的高顺式聚丁二烯聚合物。根据第二实施方案,该改性的高顺式聚丁二烯聚合物具有与具有如下的式(I)的官能化化合物的残基键合的聚合物链



[0017] 其中X为与活性末端聚合物链反应的基团,并且选自由以下组成的组:氰基、环氧基、酮、醛、酯和酸酐,R¹选自C₁-C₂₀、优选地C₁-C₁₀、更优选地C₁-C₃的亚烷基,其中前述中的每一个任选地含有一个不饱和碳-碳键,R'选自C₁-C₂₀的烷氧基,优选地C₁-C₁₀的烷氧基,更优选地C₁-C₆的烷氧基,最优选地C₁或C₂的烷氧基,并且R''选自C₁-C₂₀的烷基或C₆-C₂₀的芳基,优选地C₁-C₁₀的烷基或C₆-C₁₄的芳基,更优选地C₁-C₆的烷基或C₆的芳基,并且其中每个聚合物链通过X基团与官能化化合物的残基键合,并且聚合物具有在100℃处20-100、优选地30-80的初始门尼粘度ML₁₊₄和在100℃处不超过120、优选地不超过105的老化门尼粘度ML₁₊₄。

[0018] 在第三实施方案中,提供了一种包含橡胶组合物的轮胎部件,该橡胶组合物包含第二实施方案的高顺式改性聚丁二烯或通过第一实施方案的方法制备的高顺式改性聚丁二烯。根据第三实施方案,轮胎部件的橡胶组合物包含(a)弹性体组分,该弹性体组分包含:(i)10phr-100phr、优选地20phr-80phr的根据第二实施方案的高顺式改性聚丁二烯聚合物或由第一实施方案的方法产生的高顺式改性聚丁二烯聚合物,以及(ii)0phr-90phr的至少一种附加的选自由未改性的聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯、天然橡胶、聚异戊二烯组成的组的聚合物;(b)增强填料组分,该增强填料组分包含:(i)10phr-200phr、优选地30phr-200phr、更优选地50phr-150phr的增强二氧化硅填料,以及(ii)0phr-50phr的增强碳黑填料,其中该增强碳黑填料以不超过增强二氧化硅填料的重量的20%、优选地不超过增强二氧化硅填料的重量的10%的量存在;(c)增塑组分,该增塑组分包含:(i)0phr-50phr、优选地0phr-30phr、更优选地0phr-15phr的至少一种增塑油,以及(ii)0phr-60phr、优选地5phr-60phr、更优选地10phr-50phr的至少一种具有至少30℃的Tg的烃树脂;以及(d)固化包(优选地包含至少一种硫化剂;至少一种硫化促进剂;以及任选地硫化活化剂、硫化抑制剂和/或防焦剂;并且更优选地前述每一者中的至少一者)。

[0019] 定义

[0020] 本文所述的术语仅用于描述实施方案,并且不应被解释成作为整体限制本发明。

[0021] 如本文所用,术语“活性末端”(例如,聚合物链的活性末端)用于指具有还未封端的活性末端的聚合物物质。所述活性末端能够与官能化化合物反应,并且因此,可被描述为

反应性。

[0022] 如本文所用,缩写Mn用于数均分子量。

[0023] 如本文所用,缩写Mw用于重均分子量。

[0024] 除非本文另外指明,否则术语“门尼粘度”是指门尼粘度 ML_{1+4} 。如本领域的技术人员将理解,聚合物或橡胶组合物的门尼粘度是在硫化或固化之前测量的。

[0025] 如本文所用,术语“天然橡胶”是指天然存在的橡胶,诸如可从来源诸如三叶胶(Hevea)橡胶树和非三叶胶来源(例如,银胶菊灌木和蒲公英诸如TKS)收获得到的橡胶。换句话说讲,术语“天然橡胶”应被解释为不包括合成聚异戊二烯。

[0026] 如本文所用,术语“phr”是指每一百份橡胶中的份数。一百份橡胶在本文中也可称为100份弹性体组分。

[0027] 如本文所用,术语“聚异戊二烯”是指合成聚异戊二烯。换句话说讲,该术语用于表示由异戊二烯单体制成的聚合物,并且不应被解释为包括天然存在的橡胶(例如,三叶胶天然橡胶、银胶菊来源的天然橡胶或蒲公英来源的天然橡胶)。然而,术语“聚异戊二烯”应被解释包括由异戊二烯单体的天然来源制造的聚异戊二烯。

[0028] 如本文所用,术语“胎面”是指在正常充气和负载下与道路接触的轮胎的部分以及任何胎基两者。

[0029] 用于制备改性的高顺式聚丁二烯聚合物的方法

[0030] 一般来讲,本文所述的第一实施方案的方法可被视为是溶液聚合方法。在这种类型的聚合方法中,聚合反应在基于有机溶剂的溶液中进行。此处,有机溶剂基溶液初始包含一定量的共轭二烯单体和指定的催化剂体系之一。一般来讲,根据第一实施方案的方法,有机溶剂基溶液包含基于溶液中单体、有机溶剂和聚丁二烯的总重量计的20重量%(wt%)-90重量%的有机溶剂。优选地,有机溶剂包含溶液的主要组分,即基于单体、有机溶剂和聚丁二烯的总重量计的50重量%-90重量%的有机溶剂、并且更优选地70重量%至90重量%的有机溶剂。本文所公开的溶液聚合方法可与气体型或本体型聚合形成对比,其中聚合在不存在任何有机溶剂或者存在其中基于单体、有机溶剂和聚丁二烯的总重量计的小于20重量%的有机溶剂的情况下进行。

[0031] 适用于根据本文所述的第一实施方案的溶液聚合方法的有机溶剂是对聚合反应呈惰性使得溶剂不是聚合反应中的反应物的那些溶剂。合适的有机溶剂包括芳族烃、脂族烃和脂环族烃。合适的芳族烃溶剂的示例包括但不限于苯、甲苯、乙苯、二乙苯、萘、均三甲苯、二甲苯等。合适的脂族烃溶剂的示例包括但不限于正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、异戊烷、己烷、异己烷、异戊烷、异辛烷、2,2-二甲基丁烷、石油醚、煤油、石油精等。合适的脂环族烃溶剂的非限制性示例包括环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷等。也可使用上述芳族烃溶剂、脂族烃溶剂和脂环族烃溶剂的混合物。在第一实施方案的某些实施方案中,优选的有机溶剂包括脂族烃溶剂、脂环族烃溶剂、或它们的混合物。适用于第一实施方案的方法的附加可用的有机溶剂是本领域技术人员已知的。

[0032] 根据本文所公开的第一实施方案的溶液聚合方法优选地在惰性气体(诸如氮气、氩气或氦气)的覆盖层下在厌氧条件下进行。聚合温度可广泛变化,范围为-50℃至150℃,其中优选的温度范围为50℃至120℃。聚合压力也可广泛变化,范围为1个大气压(atm)至30个atm,优选地1个atm至10个atm(例如,1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个atm)。

[0033] 根据本文所公开的第一实施方案的溶液聚合方法可以连续、半连续或间歇方法进行。在半连续方法中,单体间歇地装入以替换已聚合的单体。当单体和钨系元素基催化剂体系全部存在于有机溶剂基溶液中时,根据本文所述的方法发生1,3-丁二烯单体聚合成高顺式聚丁二烯。将单体和催化剂添加到有机溶剂中的顺序无关紧要。

[0034] 一般来讲,如本文所公开的第一实施方案的聚合方法可通过添加任何合适的终止剂来停止。合适的终止剂的非限制性示例包括质子化合物,诸如醇、羧酸、无机酸、水、以及它们的混合物。其他合适的终止剂是本领域技术人员已知的。此外,一旦聚合停止,就可使用本领域技术人员已知的常规方法(例如,蒸汽脱溶或蒸汽蒸馏、用醇凝结、过滤、纯化、干燥等)从溶液中回收(或分离)所得的高顺式聚二烯。在第一实施方案的优选实施方案中,通过使用蒸汽蒸馏来分离高顺式聚丁二烯聚合物。

[0035] 催化剂体系

[0036] 如上所述,根据第一实施方案的方法,催化剂体系选自(a)镧系元素基催化剂体系、(b)镍基催化剂体系或(c)钴基催化剂体系中的一种。优选地,使用镧系元素基催化剂体系。在第一实施方案的方法中使用指定的催化剂体系中的一种提供了用官能化化合物改性聚合物链的活性末端的优点,如下文进一步讨论的。根据第一实施方案的方法,所使用的催化剂体系避免了使用阴离子引发剂(例如,有机锂化合物诸如正丁基锂)。

[0037] 镧系元素基催化剂体系

[0038] 如上所述,第一实施方案的方法可利用镧系元素基催化剂体系,该镧系元素基催化剂体系包含:(i) 镧系元素化合物、(ii) 烷基化试剂和(iii) 卤素源,其中(iii) 可任选地由(i)、(ii)、或者(i)和(ii)两者提供。镧系元素基催化剂体系用于使一定量的共轭二烯单体(下文更详细地讨论)聚合以产生具有活性末端的聚合物链。优选地,根据第一实施方案的方法,在添加到共轭二烯单体的任何溶液之前,预先形成镧系元素基催化剂体系。

[0039] 如上所述,在第一实施方案的方法中采用的镧系元素基催化剂体系包括镧系元素化合物。可用于第一实施方案的方法的镧系元素化合物为包含镧系元素的至少一个原子的那些化合物。如本文所用,“镧系元素”是指存在于元素周期表的镧系元素(即,元素编号57-71)以及钆镨中的元素,钆镨是得自独居石砂的稀土元素的混合物。具体地讲,如本文所公开的镧系元素包括镧、铈、钐、镨、钆、铽、镱、镱、镱、镱、镱、镱、镱、镱和钆镨。优选地,镧系元素化合物包含钆、铈、镱或它们的组合中的至少一个原子。最优选地,镧系元素化合物包含至少一个钆原子。

[0040] 在镧系元素化合物中的镧系元素原子可以是各种氧化态,包括但不限于0、+2、+3和+4氧化态。根据第一实施方案的方法的某些优选实施方案,使用三价镧系元素化合物,其中镧系元素原子处于+3氧化态。一般来讲,用于第一实施方案的方法的合适的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、镧系元素醇盐或酚盐、镧系元素卤化物、镧系元素拟卤化物、镧系元素卤氧化物和有机镧系元素化合物。优选地,镧系元素化合物为镧系元素羧酸盐,更优选地为羧酸铈,并且最优选地为叔碳酸铈。

[0041] 根据第一实施方案的方法的某些实施方案,镧系元素化合物可溶于烃溶剂中,诸如本文所公开的芳族烃溶剂、脂族烃溶剂或脂环族烃溶剂。然而,不溶于烃的镧系元素化合

物也可用于第一实施方案的方法中,因为它们可在聚合介质中悬浮以形成催化活性物质。

[0042] 为了便于说明,可用于第一实施方案的方法中的镧系元素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本文中公开的其他镧系元素金属的类似化合物。

[0043] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的羧酸钆的示例包括但不限于甲酸钆、乙酸钆、丙烯酸钆、甲基丙烯酸钆、戊酸钆、葡萄糖酸钆、柠檬酸钆、富马酸钆、乳酸钆、马来酸钆、草酸钆、2-乙基己酸钆、新癸酸钆(即,叔碳酸钆或NdV₃)、环烷酸钆、硬脂酸钆、油酸钆、苯甲酸钆和吡啶甲酸钆。

[0044] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的有机磷酸钆的示例包括但不限于二丁基磷酸钆、二戊基磷酸钆、二己基磷酸钆、二庚基磷酸钆、二辛基磷酸钆、双(1-甲基庚基)磷酸钆、双(2-乙基己基)磷酸钆、二癸基磷酸钆、双十二烷基磷酸钆、双十八烷基磷酸钆、二油基磷酸钆、二苯基磷酸钆、双(对-壬基苯基)磷酸钆、丁基(2-乙基己基)磷酸钆、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)磷酸钆和(2-乙基己基)(对-壬基苯基)磷酸钆。

[0045] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的有机膦酸钆的示例包括但不限于丁基膦酸钆、戊基膦酸钆、己基膦酸钆、庚基膦酸钆、辛基膦酸钆、(1-甲基庚基)膦酸钆、(2-乙基己基)膦酸钆、癸基膦酸钆、十二烷基膦酸钆、十八烷基膦酸钆、油基膦酸钆、苯基膦酸钆、(对-壬基苯基)膦酸钆、丁基丁基膦酸钆、戊基戊基膦酸钆、己基己基膦酸钆、庚基庚基膦酸钆、辛基辛基膦酸钆、(1-甲基庚基)(1-甲基庚基)膦酸钆、(2-乙基己基)(2-乙基己基)膦酸钆、癸基癸基膦酸钆、十二烷基十二烷基膦酸钆、十八烷基十八烷基膦酸钆、油基油基膦酸钆、苯基苯基膦酸钆、(对-壬基苯基)(对-壬基苯基)膦酸钆、丁基(2-乙基己基)膦酸钆、(2-乙基己基)丁基膦酸钆、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)膦酸钆、(2-乙基己基)(1-甲基庚基)膦酸钆、(2-乙基己基)(对-壬基苯基)膦酸钆和(对-壬基苯基)(2-乙基己基)膦酸钆。

[0046] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的有机次膦酸钆的示例包括但不限于丁基次膦酸钆、戊基次膦酸钆、己基次膦酸钆、庚基次膦酸钆、辛基次膦酸钆、(1-甲基庚基)次膦酸钆、(2-乙基己基)次膦酸钆、癸基次膦酸钆、十二烷基次膦酸钆、十八烷基次膦酸钆、油基次膦酸钆、苯基次膦酸钆、(对-壬基苯基)次膦酸钆、二丁基次膦酸钆、二戊基次膦酸钆、二己基次膦酸钆、二庚基次膦酸钆、二辛基次膦酸钆、双(1-甲基庚基)次膦酸钆、双(2-乙基己基)次膦酸钆、二癸基次膦酸钆、双十二烷基次膦酸钆、双十八烷基次膦酸钆、二油基次膦酸钆、二苯基次膦酸钆、双(对-壬基苯基)次膦酸钆、丁基(2-乙基己基)次膦酸钆、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)次膦酸钆和(2-乙基己基)(对-壬基苯基)次膦酸钆。

[0047] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的氨基甲酸钆的示例包括但不限于二甲基氨基甲酸钆、二乙基氨基甲酸钆、二异丙基氨基甲酸钆、二丁基氨基甲酸钆和二苄基氨基甲酸钆。

[0048] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的二硫代氨基甲酸钆的示例包括但不限于二甲基二硫代氨基甲酸钆、二乙基二硫代氨基甲酸钆、二异丙基二硫代氨基甲酸钆、二丁基二硫代氨基甲酸钆和二苄基二硫代氨基甲酸钆。

[0049] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的黄原酸钆的示例包括但不限于甲基黄原酸钆、乙基黄原酸钆、异丙基黄原酸钆、丁基黄原酸钆和苄基黄原酸钆。

[0050] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的 β -二酮酸钕的示例包括但不限于乙酰丙酮钕、三氟乙酰丙酮钕、六氟乙酰丙酮钕、苯甲酰丙酮酸钕和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸钕。

[0051] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的醇钕或酚钕的示例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。

[0052] 在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的卤化钕的示例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”)可用作助剂以使这类钕化合物溶于惰性有机溶剂中。在使用镧系元素卤化物、镧系元素卤氧化物或其他含有卤素原子的镧系元素化合物的情况下,镧系元素化合物还可任选地提供镧系元素基催化剂体系中的全部或部分卤素源。

[0053] 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-碳键的任何镧系元素化合物。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。在第一实施方案的方法中用作镧系元素化合物的合适的有机镧系元素化合物包括但不限于 Cp_3Ln 、 Cp_2LnR 、 Cp_2LnCl 、 CpLnCl_2 、 CpLn (环辛四烯)、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnR}$ 、 LnR_3 、 Ln (烯丙基) $_3$ 和 Ln (烯丙基) $_2\text{Cl}$,其中Ln表示镧系元素原子,且R表示烃基基团或取代的烃基基团。在一个或多个实施方案中,在第一实施方案的方法中可用的烃基基团或取代的烃基基团可含有杂原子,诸如例如,氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0054] 如上所提及的,在第一实施方案的方法中采用的镧系元素基催化剂体系包含烷基化试剂。根据第一实施方案的方法的一个或多个实施方案,烷基化试剂(也可称为烃基化试剂)包括可将一个或多个烃基基团转移至另一金属的有机金属化合物。一般来讲,这些试剂包括正电性金属,诸如第1族、第2族和第3族金属(IA、IIA和IIIA族金属)的有机金属化合物。在第一实施方案的方法中可用的烷基化试剂包括但不限于有机铝和有机镁化合物。如本文所用,术语“有机铝化合物”是指具有至少一个铝-碳键的任何含铝化合物。在一个或多个实施方案中,可使用可溶于烃溶剂的有机铝化合物。如本文所用,术语“有机镁化合物”是指具有至少一个镁-碳键的任何含镁化合物。在一个或多个实施方案中,可使用可溶于烃中的有机镁化合物。如下面将更详细地描述,某些合适的烷基化试剂可呈卤化化合物的形式。在烷基化试剂包含卤素原子的情况下,该烷基化试剂也可任选地提供镧系元素基催化剂体系中的全部或部分卤素源。

[0055] 在第一实施方案的方法的一个或多个实施方案中,所利用的有机铝化合物包括由通式 $\text{AlR}^a_n\text{X}_{3-n}$ 表示的那些,其中每个 R^a 独立地为经由碳原子连接至铝原子的单价有机基团;其中每个X独立地为氢原子、卤素原子、羧酸根基团、醇盐基团或芳氧化物基团;并且其中n为在1至3范围内的整数。在一个或多个实施方案中,每个 R^a 独立地为烃基基团或取代的烃基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基基团,其中每个基团含有1个碳原子或形成该基团的适当最小原子数,最多至20个碳原子(例如,2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子)。这些烃基基团或取代的烃基基团可任选地含有杂原子,包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0056] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的由通式 $\text{AlR}^a_n\text{X}_{3-n}$ 表示的有机铝化合物

类型的示例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。

[0057] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的合适的三烷基铝化合物的示例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。

[0058] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的合适的二烷基氢化铝化合物的示例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。

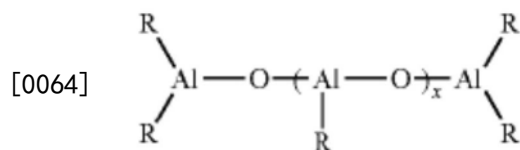
[0059] 在该方法中用作烷基化试剂的合适的烷基二氢化铝的示例包括但不限于乙基二氢化铝、正丙基二氢化铝、异丙基二氢化铝、正丁基二氢化铝、异丁基二氢化铝和正辛基二氢化铝。

[0060] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的合适的二烷基卤化铝化合物的示例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。

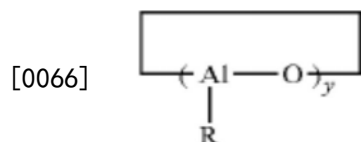
[0061] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的合适的烷基二卤化铝化合物的示例包括但不限于乙基二氯化铝、正丙基二氯化铝、异丙基二氯化铝、正丁基二氯化铝、异丁基二氯化铝和正辛基二氯化铝。

[0062] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的由通式 $\text{AlR}_n^a\text{X}_{3-n}$ 表示的其他合适的有机铝化合物的示例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。

[0063] 在第一实施方案的方法中适合用作烷基化试剂的另一类有机铝化合物为铝氧烷。合适的铝氧烷包括低聚线性铝氧烷,其可由以下通式表示:



[0065] 和低聚环状铝氧烷,其可由以下通式表示:



[0067] 其中x为在1至100(例如,1、10、20、30、40、50、60、70、80、90或100)或10至50(例如,10、15、20、25、30、35、40、45或50)范围内的整数;y为在2至100(例如,2、10、20、30、40、50、60、70、80、90或100)或3至20(例如,3、5、10、15或20)范围内的整数;并且其中每个R独立地为经由碳原子连接至铝原子的单价有机基团。在第一实施方案的方法的一个实施方案中,每个R独立地为烃基基团或取代的烃基基团,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,其中每个基团优选地含有1个碳原子或形成该基团的适当最小原子数,最多至20个碳原子(例如,2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子)。这些烃基基团或取代的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。如本文所用,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。

[0068] 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。

[0069] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的合适的铝氧烷化合物的示例包括但不限于甲基铝氧烷(“MAO”)、改性的甲基铝氧烷(“MMAO”)、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、正己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基己基铝氧烷、环己基铝氧烷、1-甲基环戊基铝氧烷、苯基铝氧烷和2,6-二甲基苯基铝氧烷。在第一实施方案的方法的某些优选的实施方案中,烷基化试剂包括MAO。改性的甲基铝氧烷可通过使用本领域技术人员已知的技术,用C₂至C₁₂烃基基团(例如,C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、C₇、C₈、C₉、C₁₀、C₁₁或C₁₂) ,优选地用异丁基基团取代甲基铝氧烷的20%至80%的甲基基团来形成。

[0070] 根据第一实施方案的方法的某些实施方案,铝氧烷可单独使用或与其他有机铝化合物组合使用。在第一实施方案的一个实施方案中,甲基铝氧烷和除铝氧烷之外的至少一种有机铝化合物(例如,由AlR^a_nX_{3-n}表示的有机铝化合物)组合用作烷基化试剂。根据该实施方案和其他实施方案,烷基化试剂包括二烷基氢化铝、二烷基卤化铝、铝氧烷或它们的组合。例如,根据一个实施方案,烷基化试剂包括二异丁基氢化铝、二乙基氯化铝、甲基铝氧

烷、或它们的组合。美国专利号8,017,695(其全文以引入方式并入本文)提供了其中铝氧烷和有机铝化合物可组合采用的其他示例。

[0071] 如上所述,在第一实施方案的方法中使用的合适的烷基化试剂包括有机镁化合物。根据第一实施方案的方法的一个或多个实施方案,合适的有机镁化合物包括由通式 MgR^b_2 表示的那些,其中每个 R^b 独立地为经由碳原子连接至镁原子的单价有机基团。在一个或多个实施方案中,每个 R^b 独立地为烃基基团或取代的烃基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基基团,其中每个基团优选地含有1个碳原子或形成该基团的适当最小原子数,最多至20个碳原子(例如,2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子)。这些烃基基团或取代的烃基基团也可任选地含有杂原子,包括但不限于氮、氧、硅、硫和磷原子。

[0072] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的由通式 MgR^b_2 表示的合适的有机镁化合物的示例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。

[0073] 根据第一实施方案的方法的实施方案,适合用作烷基化试剂的另一类有机镁化合物由通式 R^cMgX^c 表示,其中 R^c 为经由碳原子连接至镁原子的单价有机基团,并且 X 为氢原子、卤素原子、羧酸根基团、醇盐基团或芳氧基基团。在一个或多个实施方案中, R^c 为烃基基团或取代的烃基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基基团,其中每个基团含有1个碳原子或形成该基团的适当最小原子数,最多至20个碳原子(例如,2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子)。这些烃基基团或取代的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。在一个实施方案中, X^c 为羧酸根基团、醇盐基团或芳氧基基团,其中每个基团含有1个碳原子最多至20个碳原子(例如,2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子)。

[0074] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的由通式 R^cMgX^c 表示的合适类型的有机镁化合物的示例包括但不限于烃基氢化镁、烃基卤化镁、烃基羧酸镁、烃基醇镁和烃基芳氧化镁。

[0075] 在第一实施方案的方法中用作烷基化试剂的由通式 R^cMgX^c 表示的合适的有机镁化合物的示例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。

[0076] 如上所述,在第一实施方案的方法中所采用的镧系元素基催化剂体系包含卤素源。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。根据第一实施方案的方法的一个或多个实施方案,卤素源的全部或部分可任选地由镧系元素化合物、烷基化试剂、或者镧系元素化合物和烷基化试剂两者提供。换句话说,镧系元素化合物既可作为镧系元素化合物,又可作为卤素源的全部或至少一部分。类似地,烷基化试剂既可作为烷基化

试剂,又可用作卤素源的全部或至少一部分。

[0077] 根据第一实施方案的方法的某些实施方案,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。可溶于有机溶剂(诸如本文所公开的芳族烃、脂族烃和脂环族烃溶剂)中的含卤素化合物适合用作第一实施方案的方法中的卤素源。此外,可悬浮于聚合体系中以形成催化活性物质的烃不溶性含卤素的化合物也可用于第一实施方案的方法的某些实施方案中。

[0078] 在第一实施方案的方法中使用的合适类型的含卤素化合物的示例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。在第一实施方案的方法的某些优选实施方案中,含卤素化合物包括有机金属卤化物。

[0079] 在第一实施方案的方法中适合用作卤素源的单质卤素的示例包括但不限于氟、氯、溴和碘。合适的混合卤素的一些具体示例包括但不限于一氯化碘、一溴化碘、三氯化碘和五氟化碘。

[0080] 在所公开的方法中用作卤素源的合适的卤化氢的示例包括但不限于氟化氢、氯化氢、溴化氢和碘化氢。

[0081] 在第一实施方案的方法中用作卤素源的合适的有机卤化物的示例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。

[0082] 在第一实施方案的方法中用作卤素源的合适的无机卤化物的示例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。

[0083] 在第一实施方案的方法中用作卤素源的合适的金属卤化物的示例包括但不限于四氯化锡、四溴化锡、三氯化铝、三溴化铝、三氯化铋、五氯化铋、三溴化铋、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。

[0084] 在第一实施方案的方法中用作卤素源的合适的有机金属卤化物的示例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。根据一个实施方案,卤素源包括有机金属卤化物。例如,根据某些实施方案,卤素源包括二乙基氯化铝,其如上所述也可用作镧系元素基催化剂体系中的烷基化试剂。因此,根据第一实施方案的方法的某些实施方案,卤素源可全部或部分地由本文所公开的催化剂体系中

的烷基化试剂提供。

[0085] 用于第一实施方案的方法中的镧系元素基催化剂体系可通过组合或混合上述催化剂成分而形成。如本文所指,术语“催化剂组合物”和“催化剂体系”涵盖了各成分的简单混合物、通过物理或化学吸引力而造成的各种成分的配合物、各成分的化学反应产物或上述成分的组合。术语“催化剂组合物”和“催化剂体系”在本文中可互换使用。

[0086] 镍基催化剂体系

[0087] 如上所提及的,第一实施方案的方法可利用镍基催化剂体系,该镍基催化剂体系包含(i)镍化合物,该镍化合物任选地与醇组合,(ii)有机铝、有机镁、有机锌化合物或它们的组合,以及(iii)含氟化合物或其复合物。用于(i)、(ii)和(iii)中的每一种的具体化合物可变化。

[0088] 根据第一实施方案的方法,用于镍基催化剂体系中的镍化合物可变化。在含镍化合物中的镍原子可以是各种氧化态,包括但不限于0、+2、+3和+4氧化态。在根据第一实施方案的方法的镍基催化剂体系中使用的合适的含镍化合物包括但不限于羧酸镍、羧酸硼酸镍、有机磷酸镍、有机膦酸镍、有机次膦酸镍、氨基甲酸镍、二硫代氨基甲酸镍、黄原酸镍、 β -二酮酸镍、烷氧基镍或芳氧基镍、卤化镍、拟卤化镍、卤氧化镍和有机镍化合物。在第一实施方案的方法的优选实施方案中,当使用镍基催化剂体系时,镍化合物为羧酸镍。

[0089] 合适的羧酸镍可包括甲酸镍、乙酸镍、丙烯酸镍、甲基丙烯酸镍、戊酸镍、葡萄糖酸镍、柠檬酸镍、富马酸镍、乳酸镍、马来酸镍、草酸镍、2-乙基己酸镍、新癸酸镍、环烷酸镍、硬脂酸镍、油酸镍、苯甲酸镍和吡啶甲酸镍。

[0090] 合适的羧酸硼酸镍可包括由式 $(RCOONiO)_3B$ 或 $(RCOONiO)_2B(OR)$ 定义的化合物,其中每个可相同或不同的R为氢原子或一价有机基团。在一个实施方案中,每个R可为烃基基团,诸如但不限于烷基、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,其中每个基团优选地含有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个碳原子的碳原子。这些烃基基团可以含有杂原子,诸如,但不限于,氮、氧、硅、硫和磷原子。羧酸硼酸镍可包括公开于美国专利号4,522,988中的那些,该专利以引用方式并入本文。羧酸硼酸镍的具体示例包括新癸酸硼酸镍(II)、己酸硼酸镍(II)、环烷酸硼酸镍(II)、硬脂酸硼酸镍(II)、辛酸硼酸镍(II)、2-乙基己酸硼酸镍(II)以及它们的混合物。

[0091] 合适的有机磷酸镍可包括二丁基磷酸镍、二戊基磷酸镍、二己基磷酸镍、二庚基磷酸镍、二辛基磷酸镍、双(1-甲基庚基)磷酸镍、双(2-乙基己基)磷酸镍、二癸基磷酸镍、双十二烷基磷酸镍、双十八烷基磷酸镍、二油基磷酸镍、二苯基磷酸镍、双(对-壬基苯基)磷酸镍、丁基(2-乙基己基)磷酸镍、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)磷酸镍和(2-乙基己基)(对-壬基苯基)磷酸镍。

[0092] 合适的有机膦酸镍可包括丁基膦酸镍、戊基膦酸镍、己基膦酸镍、庚基膦酸镍、辛基膦酸镍、(1-甲基庚基)膦酸镍、(2-乙基己基)膦酸镍、癸基膦酸镍、十二烷基膦酸镍、十八烷基膦酸镍、油基膦酸镍、苯基膦酸镍、(对-壬基苯基)膦酸镍、丁基丁基膦酸镍、戊基戊基膦酸镍、己基己基膦酸镍、庚基庚基膦酸镍、辛基辛基膦酸镍、(1-甲基庚基)(1-甲基庚基)膦酸镍、(2-乙基己基)(2-乙基己基)膦酸镍、癸基癸基膦酸镍、十二烷基十二烷基膦酸镍、十八烷基十八烷基膦酸镍、油基油基膦酸镍、苯基苯基膦酸镍、(对-壬基苯基)(对-壬基苯

基) 膦酸镍、丁基 (2-乙基己基) 膦酸镍、(2-乙基己基) 丁基膦酸镍、(1-甲基庚基) (2-乙基己基) 膦酸镍、(2-乙基己基) (1-甲基庚基) 膦酸镍、(2-乙基己基) (对-壬基苯基) 膦酸镍和 (对-壬基苯基) (2-乙基己基) 膦酸镍。

[0093] 合适的有机次膦酸镍可包括丁基次膦酸镍、戊基次膦酸镍、己基次膦酸镍、庚基次膦酸镍、辛基次膦酸镍、(1-甲基庚基) 次膦酸镍、(2-乙基己基) 次膦酸镍、癸基次膦酸镍、十二烷基次膦酸镍、十八烷基次膦酸镍、油基次膦酸镍、苯基次膦酸镍、(对-壬基苯基) 次膦酸镍、二丁基次膦酸镍、二戊基次膦酸镍、二己基次膦酸镍、二庚基次膦酸镍、二辛基次膦酸镍、双 (1-甲基庚基) 次膦酸镍、双 (2-乙基己基) 次膦酸镍、二癸基次膦酸镍、双十二烷基次膦酸镍、双十八烷基次膦酸镍、二油基次膦酸镍、二苯基次膦酸镍、双 (对-壬基苯基) 次膦酸镍、丁基 (2-乙基己基) 次膦酸镍、(1-甲基庚基) (2-乙基己基) 次膦酸镍和 (2-乙基己基) (对-壬基苯基) 次膦酸镍。

[0094] 合适的氨基甲酸镍可包括二甲基氨基甲酸镍、二乙基氨基甲酸镍、二异丙基氨基甲酸镍、二丁基氨基甲酸镍和二苄基氨基甲酸镍。

[0095] 合适的二硫代氨基甲酸镍可包括二甲基二硫代氨基甲酸镍、二乙基二硫代氨基甲酸镍、二异丙基二硫代氨基甲酸镍、二丁基二硫代氨基甲酸镍和二苄基二硫代氨基甲酸镍。

[0096] 合适的黄原酸镍包括甲基黄原酸镍、乙基黄原酸镍、异丙基黄原酸镍、丁基黄原酸镍和苄基黄原酸镍。

[0097] 合适的 β -二酮酸镍可包括乙酰丙酮酸镍、三氟乙酰丙酮酸镍、六氟乙酰丙酮酸镍、苯甲酰丙酮酸镍和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸镍。

[0098] 合适的烷氧基镍或芳氧基镍可包括甲醇镍、乙醇镍、异丙醇镍、2-乙基己醇镍、苯酚镍、壬基苯酚镍和萘醇镍。

[0099] 合适的卤化镍可包括氟化镍、氯化镍、溴化镍和碘化镍。拟卤化镍包括氰化镍、氰酸镍、硫氰酸镍、叠氮化镍和亚铁氰化镍。卤氧化镍包括氟氧化镍、氯氧化镍和溴氧化镍。在卤化镍、卤氧化镍或其他含镍化合物包含不稳定的氟或氯原子的情况下,含镍化合物也可用作含氟化合物或含氯化物。路易斯碱诸如醇可用作该类化合物的溶解助剂。

[0100] 术语有机镍化合物可指含有至少一个镍-碳键的任何镍化合物。有机镍化合物包括双 (环戊二烯基) 镍 (也称为二茂镍)、双 (五甲基环戊二烯基) 镍 (也称为十甲基二茂镍)、双 (四甲基环戊二烯基) 镍、双 (乙基环戊二烯基) 镍、双 (异丙基环戊二烯基) 镍、双 (戊二烯基) 镍、双 (2,4-二甲基戊二烯基) 镍、(环戊二烯基) (戊二烯基) 镍、双 (1,5-环辛二烯基) 镍、双 (烯丙基) 镍、双 (甲基烯丙基) 镍和双 (巴豆基) 镍。

[0101] 根据第一实施方案的方法,用于镍基催化剂体系的(ii)组分的有机铝、有机镁化合物、有机锌化合物或它们的组合可变化。在优选的实施方案中,当第一实施方案的方法利用镍基催化剂体系时,组分(ii)为有机铝或有机镁化合物,更优选有机铝化合物。当有机铝、有机镁或有机锌化合物包括不稳定的氟时,其也可用作含氟化合物(不需要单独的含氟化合物)。在某些实施方案中,有机铝、有机镁或有机锌化合物不含氯或溴原子。

[0102] 在镍基催化剂体系中用作有机铝化合物或有机镁化合物的合适化合物在上文关于镧系元素基催化剂体系的部分中有所讨论。

[0103] 根据第一实施方案的方法,用于镍基催化剂体系中的含氟化合物可变化。合适的含氟化合物可包括含有一个或多个不稳定氟原子的各种化合物或它们的混合物。在一个或

多个实施方案中,含氟化合物可溶于烃溶剂中。在其他实施方案中,可悬浮在聚合介质中以形成催化活性物质的不溶于烃的含氟化合物可能是有用的。

[0104] 合适类型的含氟化合物包括但不限于元素氟、卤素氟化物、氟化氢、有机氟化物、无机氟化物、金属氟化物、有机金属氟化物以及它们的混合物。在一个或多个实施方案中,可采用含氟化合物与路易斯碱诸如醚、醇、水、醛、酮、酯、腈或它们的混合物的复合物。这些复合物的具体示例包括三氟化硼和氟化氢与路易斯碱的复合物。

[0105] 卤代氟化物可包括一氟化碘、三氟化碘和五氟化碘。

[0106] 有机氟化物可包括叔丁基氟化物、烯丙基氟化物、苄基氟化物、氟代二苯甲烷、三苯基甲基氟化物、亚苄基氟化物、甲基三氟硅烷、苯基三氟硅烷、二甲基二氟硅烷、二苯基二氟硅烷、三甲基氟硅烷、苯甲酰氟化物、丙酰氟化物和甲基氟甲酸酯。

[0107] 无机氟化物可包括三氟化磷、五氟化磷、氟氧化磷、三氟化硼、四氟化硅、三氟化砷、四氟化硒和四氟化碲。

[0108] 金属氟化物可包括四氟化锡、三氟化铝、三氟化锑、五氟化锑、三氟化镓、三氟化铟、四氟化钛和二氟化锌。

[0109] 有机金属氟化物可包括二甲基氟化铝、二乙基氟化铝、甲基二氟化铝、乙基二氟化铝、甲基倍半氟化铝、乙基倍半氟化铝、异丁基倍半氟化铝、甲基氟化镁、乙基氟化镁、丁基氟化镁、苯基氟化镁、苄基氟化镁、三甲基氟化锡、三乙基氟化锡、二叔丁基二氟化锡、二丁基二氟化锡和三丁基氟化锡。

[0110] 如上所提及的,当第一实施方案的方法利用镍基催化剂体系时,镍化合物可与醇组合使用。可使用各种醇以及它们的混合物。在一个或多个实施方案中,醇包括一元醇(即,包含一个羟基基团的那些),并且在其他实施方案中,醇包括多元醇(即,包含两个或更多个羟基基团的那些),包括二元醇(其可被称为二醇或二元醇)、三元醇(其可被称为甘油)和多元醇。在一个或多个实施方案中,醇包括伯醇和/或仲醇。伯醇和仲醇包括其中 α -碳(即,与包含羟基基团的碳相邻的碳)为伯碳或仲碳的那些醇。在某些优选的实施方案中,当使用镍基催化剂体系时,使用一元醇,优选乙醇。

[0111] 醇可包括脂族醇,其包括直链或支链醇。在其他实施方案中,醇可包括环状醇,在其他实施方案中可包括芳香醇,在其他实施方案中可包括杂环醇,并且在其他实施方案中可包括多环醇。

[0112] 在这些或其他实施方案中,醇可以是饱和的,并且在其他实施方案中,它们可以是不饱和的。在某些实施方案中,可用的醇包括在发生聚合的反应介质内可溶或至少部分可溶的那些醇。

[0113] 在一个或多个实施方案中,可用的醇可由式R-OH表示,其中R为一价有机基团,并且-OH为羟基基团。一价有机基团可包括烃基基团或取代的烃基基团,诸如但不限于: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。取代的基团包括其中基团的氢原子本身被一价有机基团取代的那些基团。这些烃基基团可包含杂原子,例如但不限于氮、氧、硅、锡、硫、硼和磷原子。在某些实施方案中,烃基基团可不含卤素原子,诸如氯或溴原子。在某些实施方案中,一价有机基团可含有一个或多个与其连接的羟基基团。因此,醇可包含两个或更多个羟基基团。在其他实施方案中,烃基基团不含杂原子。

[0114] 在一个或多个实施方案中,有用的醇包括1至约40个碳原子,在其他实施方案中约2至约26个碳原子,在其他实施方案中约4至约18个碳原子,并且在其他实施方案中约6至约12个碳原子的烃基团。

[0115] 示例性脂族醇包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、异丁醇、正戊醇、正己醇、2-乙基己醇、正庚醇、辛醇、癸醇以及它们的混合物。

[0116] 示例性环状醇包括环己醇、甲醇、叔丁基环己醇、环戊醇、环庚醇、环辛醇以及它们的混合物。

[0117] 示例性不饱和醇包括烯丙醇以及它们的混合物。

[0118] 示例性芳香醇包括取代的苯酚、苯酚、苄醇以及它们的混合物。

[0119] 示例性杂环醇包括呋喃甲醇以及它们的混合物。

[0120] 示例性多环醇包括甾醇以及它们的混合物。

[0121] 前述催化剂组合物可以在宽范围的催化剂浓度和催化剂成分比下具有高的催化活性以将共轭二烯聚成立体特异性聚二烯。据信催化剂成分可相互作用以形成活性催化剂物质。还据信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。

[0122] 在一个或多个实施方案中, (ii) 组分与含镍化合物的摩尔比率可从约1:1至约200:1,在其他实施方案中从约3:1至约30:1,并且在其他实施方案中从约5:1至约15:1变化。如本文所用,术语摩尔比率是指成分的相关组分的当量比率,例如,含铝化合物上的铝原子的当量与含镍化合物上的镍原子的当量的比率。换句话讲,在采用双官能或多官能化合物(例如,包含两个或更多个羧酸基团的那些化合物)的情况下,需要较少摩尔的化合物来实现所需的当量比率。

[0123] 在一个或多个实施方案中,含氟化合物与含镍化合物(F/Ni)的摩尔比率可从约7:1至约500:1,在其他实施方案中从约7.5:1至约450:1,并且在其他实施方案中从约8:1至约400:1变化。

[0124] 在一个或多个实施方案中,醇与含镍化合物(-OH/Ni)的摩尔比率可从约0.4:1至约80:1,在其他实施方案中从约0.5:1至约75:1,并且在其他实施方案中从约0.7:1至约65:1变化。如本文所用,术语摩尔比率是指成分的相关组分的当量比率,例如,含氯化合物上的氯原子的当量与含镍化合物上的镍原子的当量的比率。

[0125] 一般来讲,镍基催化剂体系可通过组合或混合催化剂成分来形成。尽管据信活性催化剂物质是由这种组合产生的,但各种成分或组分之间的相互作用或反应的程度尚不清楚。因此,术语“催化剂体系”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复合物,各成分的化学反应产物,或上述情况的组合。

[0126] 可通过使用以下方法中的一种来形成镍基催化剂体系。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简单的本体单体中来原位形成镍基催化剂体系。在一个实施方案中,形成(ii)组分、含镍化合物和醇(当存在时)的混合物。该混合物可在溶剂中形成。然后可将该混合物和含氟化合物添加到待聚合的单体中。

[0127] 在一个或多个实施方案中,镍基催化剂体系的所选择的催化剂成分可在适当的温度处在聚合体系之外预混合,该温度可为约-20℃至约80℃,并且所得的催化剂体系可老化几秒至几天范围内的时间段,然后添加到单体中。

[0128] 在一个或多个实施方案中, (ii) 组分、含镍化合物和醇 (当存在时) 的混合物在存在少量单体和任选地溶剂的情况下形成。即, 所选择的催化剂成分可在适当的温度处存在少量共轭二烯单体的情况下形成, 该温度可为约-20°C至约80°C。可用于形成该混合物的共轭二烯单体的量可以在约1摩尔/摩尔含镍化合物至约500摩尔/摩尔含镍化合物, 在其他实施方案中约5摩尔/摩尔含镍化合物至约250摩尔/摩尔含镍化合物, 并且在其他实施方案中约10摩尔/摩尔含镍化合物至约100摩尔/摩尔含镍化合物的范围内。所得组合物可老化几秒至几天范围内的时间段, 然后添加到待与含氟化合物聚合在一起的共轭二烯单体的剩余部分中。

[0129] 当如上述方法所示在聚合体系外部制备镍基催化剂体系或其一种或多种催化剂成分的溶液时, 可采用有机溶剂或载体。有机溶剂可用于溶解催化剂组合物或成分, 或者溶剂可简单地用作催化剂组合物或成分可悬浮于其中的载体。有机溶剂可对催化剂组合物是惰性的。可用的溶剂包括烃溶剂, 诸如芳族烃、脂族烃、脂环族烃和/或它们中的两种或更多种的混合物。芳族烃溶剂的非限制性示例包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、均三甲苯等。脂族烃溶剂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、石油精等。并且, 脂环族烃溶剂的非限制性示例包括环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷等。也可使用上述烃的商业混合物。

[0130] 钴基催化剂体系

[0131] 如上所提及的, 第一实施方案的方法可利用钴基催化剂体系, 该钴基催化剂体系包含: (i) 钴化合物, (ii) 有机卤化铝, 以及 (iii) 任选地水。用于 (i) 和 (ii) 中的每一种的具体化合物可变化。

[0132] 用于钴基催化剂体系的合适的钴化合物包括但不限于苯甲酸钴、乙酸钴、硼酸钴、环烷酸钴、双(α -呋喃基二膦) 钴、己酸钴、辛酸钴、草酸钴、酒石酸钴、山梨酸钴、己二酸钴、棕榈酸钴、硬脂酸钴、乙酰丙酮酸钴、双(水杨醛乙烯二亚胺) 钴、水杨醛钴、八羰基二钴以及它们的混合物。根据优选的实施方案, 当第一实施方案的方法使用钴基催化剂体系时, 钴化合物为钴盐 (该钴盐包含两个一价阴离子或一个二价阴离子)。钴盐中的阴离子优选地衍生自C₆-C₂₀有机酸。

[0133] 用于钴基催化剂体系的合适的有机卤化铝化合物包括但不限于上文针对镧系元素基催化剂体系所讨论的那些。如上所讨论的有机卤化铝化合物的合适的示例包括二烷基卤化铝和烷基二卤化铝。

[0134] 优选地, 有机卤化铝化合物包括具有下式的化合物:



[0135] 其中: R⁵为C₂-C₁₂烷基基团, X为卤素, 并且p+q为3。

[0136] 更优选地, 有机卤化铝化合物选自由二有机 (优选二烷基) 氯化铝化合物、烷基倍半氯化铝化合物以及它们的混合物组成的组。

[0137] 甚至更优选地, 有机卤化铝化合物选自: (I) 以下各项的混合物: (a) 烷基氯化铝, 其选自二乙基氯化铝和乙基倍半氯化铝 (这可通过包含大约等摩尔量的二乙基氯化铝和乙基二氯化铝的混合物来实现), 以及 (b) 式R₃Al的有机铝化合物, 其中R为C₈-C₁₂烷基基团 (例如, 三辛基铝、十三烷基铝等); 以及 (II) 烷基氯化铝, 其中烷基基团具有8至12个碳原子 (例

如,二辛基氯化铝、二癸基氯化铝等)。

[0139] 实施方案(I)是更优选的。在该优选的实施方案中,特别优选的是使用式 R_3Al 的有机铝化合物,其以(I)和(II)的混合物的0重量%至1重量%的量存在。特别优选的式 R_3Al 的有机铝化合物包含三辛基铝。

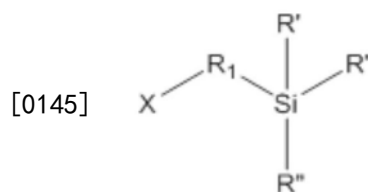
[0140] 用于本发明方法的优选的催化剂体系包含选自辛酸钴和环烷酸钴的钴盐,以及选自以下各项的有机卤化铝化合物:(i)二乙基氯化铝与三辛基铝、三癸基铝和三十二烷基铝中的一种或多种的混合物,以及(ii)二辛基氯化铝、二癸基氯化铝和二十二烷基氯化铝中的一种或多种。

[0141] 当在第一实施方案的方法中使用钴基催化剂体系时,组分(i)、(ii)和(iii)的比率可变化。在某些实施方案中,钴化合物与总有机卤化铝的摩尔比率(例如,二乙基氯化铝与三辛基铝)为约1:15至约1:30(例如,1:15、1:20、1:25或1:30),优选地约1:15至约1:20(例如,1:15、1:16、1:17、1:18、1:19或1:20),并且卤化物(例如,二乙基氯化铝中的氯)与有机卤化铝(例如,二乙基氯化铝加上三辛基铝中的铝)中的总金属含量的摩尔比率为约0.7:1至约0.95:1(例如,0.7:1、0.75:1、0.8:1、0.85:1、0.9:1或0.95:1),优选地约0.8:1至约0.9:1(例如,0.82:1、0.84:1、0.86:1、0.88:1或0.9:1)。在某些实施方案中,水的量为每毫摩尔所用有机卤化铝约0.3至约0.8(例如,0.4:1、0.5:1、0.6、0.7或0.8)、优选地约0.5至约0.65(例如,0.5、0.55、0.6或0.65)毫摩尔。

[0142] 官能化化合物

[0143] 如上所讨论的,第一实施方案的方法包括使活性末端聚合物链与式(I)的官能化化合物反应。还如上所讨论的,根据第二实施方案和第三实施方案,改性的高顺式聚丁二烯聚合物包含由1,3-丁二烯的聚合产生的聚合物链,其与具有式(I)的官能化化合物的残基键合,其中每条聚合物链通过X基团与官能化化合物的残基键合。

[0144] 根据第一实施方案至第三实施方案,式(I)如下:



[0146] 其中X为与活性末端聚合物链反应的基团,并且选自由以下组成的组:氰基、环氧基、酮、醛、酯和酸酐,每个 R^1 选自 C_1 - C_{20} (例如, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 或 C_{20})、优选地 C_1 - C_{10} (例如, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 或 C_{10})、更优选地 C_1 - C_3 (例如, C_1 、 C_2 或 C_3)的亚烷基,其中前述中的每一个任选地含有一个不饱和碳-碳键, R' 选自 C_1 - C_{20} (例如, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 或 C_{20})的烷氧基、优选地 C_1 - C_{10} (例如, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 或 C_{10})的烷氧基、更优选地 C_1 - C_6 (例如, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 或 C_6)的烷氧基、最优选地 C_1 或 C_2 的烷氧基,并且 R'' 选自 C_1 - C_{20} 的烷基或 C_6 - C_{20} (例如, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 或 C_{20})的芳基、优选地 C_1 - C_{10} (例如, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 或 C_{10})的烷基或 C_6 - C_{14} (例如, C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 或 C_{14})的芳基、更优选地 C_1 - C_6 的烷基或 C_6 的芳基。式(I)也可表示为: $X-R^1-Si(R')_2(R'')$ 。在第一实施方案至第三实施方案的某些实施方案中,式(I)的官能化化合物具有其中 R^1 、 R' 和 R'' 均选自如优选所述的组的结构。在第一实施方案至第三实施方

案的其他实施方案中,式(I)的官能化化合物具有其中 R^1 、 R' 和 R'' 均选自如优选所述的组的结构。由于式(I)的官能化化合物在Si上具有两个烷氧基基团,因此化合物可称为二烷氧基硅烷(更具体地,由于存在 R'' 基团,可称为烷基二烷氧基硅烷或芳基二烷氧基硅烷)。所谓 R^1 为亚烷基基团意指其与两个其他要素(即,X基团和Si)键合。在第一实施方案至第三实施方案的某些优选实施方案中, R^1 为脂族的且不饱和的。在第一实施方案至第三实施方案的其他实施方案中, R^1 为脂族的并且可包括一个不饱和碳-碳键。一般来讲,根据第一实施方案至第三实施方案, R^1 基团中的碳可以直链构型定位或者可为支链的。

[0147] 在第一实施方案至第三实施方案的某些优选实施方案中,X为氰基基团或环氧基团,更优选环氧基团。根据第一实施方案至第三实施方案,当X为氰基基团时,其特定结构可以变化,如下文更详细地讨论的。根据第一实施方案至第三实施方案,当X为环氧基团时,其在环氧环中优选地具有2-4个碳原子(例如,2、3或4个碳原子)。

[0148] 如上所提及的,根据第一实施方案至第三实施方案,式(I)的官能化化合物的X(或由其产生的残基)优选地选自环氧基团,更优选地该环氧基团为环氧丙氧基团。适合作为式(I)的官能化化合物的化合物(其中X为环氧基团)包括但不限于(2-环氧丙氧基乙基)甲基二甲氧基硅烷、(2-环氧丙氧基乙基)甲基二乙氧基硅烷、(2-环氧丙氧基乙基)乙基二甲氧基硅烷、(2-环氧丙氧基乙基)乙基二乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)乙基二甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)乙基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基二甲氧基)硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基二乙氧基)硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(乙基二甲氧基)硅烷和2-(3,4-环氧环己基)乙基(乙基二乙氧基)硅烷。在前述内容中,(3-环氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷和(3-环氧丙氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷是特别优选的。

[0149] 如上所提及的,根据第一实施方案至第三实施方案,式(I)的官能化化合物的X(或由其产生的残基)优选地选自氰基基团。根据第一实施方案至第三实施方案的某些实施方案,可用作式(I)中的X的合适的氰基基团的非限制性示例包括其中氰基基团和Si被具有1-10个碳、优选地3-8个碳的亚烷基基团隔开的化合物。根据第一实施方案至第三实施方案的某些实施方案,可用作式(I)中的X的合适的氰基基团的非限制性示例包括2-氰乙基甲基二甲氧基硅烷和3-氰丙基甲基二甲氧基硅烷。在第一实施方案至第三实施方案的那些实施方案中,其中式(I)的官能化化合物(或由其产生的残基)的X选自酮基团,各种化合物可以适合作为官能化化合物。

[0150] 在第一实施方案至第三实施方案的那些实施方案中,其中式(I)的官能化化合物(或由其产生的残基)的X选自酮基团,各种化合物可以适合作为官能化化合物。此类化合物的非限制性示例为对(甲基二乙氧基甲硅烷基)苯乙酮。

[0151] 在第一实施方案至第三实施方案的那些实施方案中,其中式(I)的官能化化合物(或由其产生的残基)的X选自醛基团,各种化合物可以适合作为官能化化合物。此类化合物的非限制性示例为(甲基二乙氧基甲硅烷基)十一醛。

[0152] 在第一实施方案至第三实施方案的那些实施方案中,其中式(I)的官能化化合物(或由其产生的残基)的X选自酯基团,各种化合物可以适合作为官能化化合物。合适的此类化合物的非限制性示例包括具有羧酸烷基酯残基的烷氧基硅烷化合物。此类化合物的特定示例包括但不限于3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基

二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基乙基二乙氧基硅烷和3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二异丙氧基硅烷。在前述内容中,优选3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷和3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷。

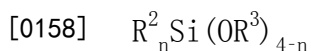
[0153] 在第一实施方案至第三实施方案的那些实施方案中,其中式(I)的官能化化合物(或由其产生的残基)的X选自酸酐基团,各种化合物可以适合作为官能化化合物。合适的此类化合物的非限制性示例包括具有羧酸酐残基的烷氧基硅烷化合物。此类化合物的特定示例包括但不限于3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐和3-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐。其中,优选3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐。

[0154] 根据第一实施方案至第三实施方案,聚合物链(其由使用限定的催化剂体系中的一种的1,3-丁二烯的聚合产生)通过X基团与官能化化合物键合。由于官能化化合物的结构将在聚合物链与X基团键合时一定程度地改变,因此聚合物链所键合的部分被描述为官能化化合物的残基。一般来讲,一条聚合物链将通过官能化化合物的每个分子的X基团与官能化化合物的残基键合。然而,取决于X基团的结构,多于一条聚合物链可能与官能化化合物的残基键合。根据第一实施方案的方法(即,使用限定的催化剂体系中的一种)聚合物链键合在官能化化合物上的位置可与如果使用阴离子引发剂(例如,正丁基锂)聚合1,3-丁二烯,聚合物链将键合在官能化化合物上的位置形成对比。更具体地讲,如果使用阴离子引发剂,则聚合物链可经由Si上的烷氧基基团(取代OR烷氧基基团的OR并且与Si直接键合)以及通过X基团与官能化化合物键合。当限定的催化剂体系中的一种用于使1,3-丁二烯聚合并产生活性末端聚合物链时,聚合物链(仅)通过X基团与官能化化合物键合。作为非限制性示例,当官能化化合物的X为环氧基团时,聚合物链将与环氧环的氧的 α 位碳中的一个键合。更具体地,根据这种键合反应,一个聚合物链将与环氧环的氧的 α 位碳原子中的一个键合,并且该键合将引起开环,并且氧原子转化为OH。

[0155] 根据第一实施方案至第三实施方案,用于与活性末端聚合物链(即,根据第一实施方案的方法)反应或作为残基存在于改性的高顺式聚丁二烯聚合物中(即,根据第二实施方案和第三实施方案)的式(I)的官能化化合物的量可变化。在第一实施方案至第三实施方案的某些实施方案中,官能化化合物以100:1至0.5:1(例如,100:1、90:1、80:1、70:1、60:1、50:1、40:1、30:1、20:1、10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、0.5:1)、优选地50:1至1:1(例如,50:1、40:1、30:1、20:1、10:1、8:1、6:1、4:1、2:1或1:1)、更优选地30:1至2:1(例如,30:1、25:1、20:1、15:1、10:1、8:1、6:1、4:1或2:1)的摩尔比率使用,该摩尔比率基于官能化化合物的摩尔数与催化剂体系中主要金属的摩尔数(钨系元素基催化剂体系的钨系元素的摩尔数、镍基催化剂体系的镍的摩尔数或钴基催化剂体系的钴的摩尔数)。

[0156] 稳定剂

[0157] 在第一实施方案的方法的某些实施方案中,用于制备改性的高顺式聚丁二烯聚合物的方法进一步包含(还包括)使改性的高顺式聚丁二烯(来自步骤C)与如下的式(II)的稳定剂反应的步骤:



[0159] 其中 R^2 选自由 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_4 至 C_{10} 环烷基或 C_5 至 C_{20} 芳族基团组成的组;优选地选自由 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_4 至 C_6 环烷基或 C_6 至 C_{14} 芳族基团组成的组;并且更优选地选自由 C_1 至 C_6 烷基、 C_4 至 C_6 环烷基或 C_6 芳族基团组成的组,其中 R^3 可与 R^2 相同或不同,并且选自 C_1 至 C_{20} 烷基、

C₄至C₁₀环烷基或C₅至C₂₀芳族基团;优选地选自由C₁至C₁₀烷基、C₄至C₆环烷基或C₆至C₁₄芳族基团组成的组;并且更优选地选自由C₁至C₆烷基、C₄至C₆环烷基或C₆芳族基团组成的组,并且n为1至3、优选地2至3、更优选地3的整数。在第一实施方案的方法的某些实施方案中,式(II)的稳定剂具有选自前述优选的基团或值的R²、R³和n。在第一实施方案的方法的其他实施方案中,式(II)的稳定剂具有选自前述更优选的基团或值的R²、R³和n。在第一实施方案的方法的特别优选的实施方案中,稳定剂为三烷氧基(烷基)硅烷(即,n为3并且R²为烷基,如上所述),其中辛基三乙氧基硅烷是特别优选的。在第一实施方案的那些实施方案中,其中使用稳定剂,其在(C)之后但在(D)之前,即在分离改性的高顺式聚丁二烯之前添加。使用稳定剂可有利于制备改性的高顺式聚丁二烯聚合物,其在包含改性的高顺式聚丁二烯聚合物的轮胎胎面中产生改善的雪或冰性能。如本领域技术人员应当理解的,橡胶组合物在掺入到轮胎胎面中时的雪或冰性能可通过测量橡胶组合物在-20℃处的G'值来预测,其中较高的值指示优选的性能。

[0160] 在第一实施方案的某些实施方案中,在该方法中不使用稳定剂。避免使用稳定剂可能导致生产改性的高顺式聚丁二烯聚合物的总体成本节约,因为减少了一种原料的使用并消除了整个过程中的一个步骤。

[0161] 在第一实施方案的那些实施方案中,其中使用稳定剂,该方法中使用的量可以变化。在第一实施方案的某些实施方案中,稳定剂以0.01:1至10:1(例如,0.01:1、0.05:1、0.1:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1或10:1)、优选地0.1:1至5:1(例如,0.1:1、0.5:1、1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1、4.5:1或5:1)、更优选地0.5:1至2:1(例如,0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1、0.9:1、1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、1.4:1、1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1或2:1)的摩尔比率使用,该摩尔比率基于稳定剂的摩尔数:官能化化合物的摩尔数。

[0162] 淬灭剂

[0163] 如上所提及的,根据第一实施方案的方法,将式(III)的淬灭剂与式(II)的稳定剂组合使用。根据第一实施方案的方法,淬灭剂的式(III)如下:

[0164] R⁴COOH

[0165] 其中R⁴选自H和由C₁至C₁₈烷基组成的组,优选地选自H和由C₁至C₁₀烷基组成的组,更优选地选自由C₂至C₇烷基组成的组。在第一实施方案的某些优选实施方案中,淬灭剂包括2-乙基己酸或乙酸,更优选地2-乙基己酸;在某些此类实施方案中,淬灭剂由2-乙基己酸组成。

[0166] 在第一实施方案的那些实施方案中,其中使用淬灭剂,该方法中使用的量可以变化。在第一实施方案的某些实施方案中,淬灭剂以0.1:1至10:1(例如,0.1:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1或10:1)、优选地0.1:1至5:1(例如,0.1:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、4:1或5:1)、更优选地0.5:1至2:1(例如,0.5:1、1:1、1.5:1或2:1)的摩尔比率使用,摩尔比率基于淬灭剂的摩尔:式(II)的稳定剂的摩尔。

[0167] 改性的高顺式聚丁二烯聚合物的特性

[0168] 如上所提及的,第一实施方案的方法产生改性的高顺式聚丁二烯聚合物,其具有至少92%、优选地至少94%的顺式1,4-键含量,在100℃处20-100、优选地30-80的初始门尼粘度ML₁₊₄,以及在100℃处20-100、优选地30-80的老化门尼粘度ML₁₊₄。还如上所提及的,第

二实施方案的改性的高顺式聚丁二烯聚合物具有至少92%、优选地至少94%的顺式1,4-键含量,在100℃处20-100、优选地30-80的初始门尼粘度 ML_{1+4} ,以及在100℃处20-100、优选地30-80的老化门尼粘度 ML_{1+4} 。由于第三实施方案的轮胎橡胶组合物利用第二实施方案的改性的高顺式聚二烯聚合物或通过根据第一实施方案的方法制备的改性的高顺式聚二烯聚合物,第三实施方案的改性的高顺式聚二烯聚合物还可理解为具有至少92%、优选地至少94%的顺式1,4-键含量,在100℃处20-100、优选地30-80的初始门尼粘度 ML_{1+4} ,以及在100℃处20-100、优选地30至80的门尼粘度 ML_{1+4} 。所谓顺式1,4-键含量为至少92%意指其为92%或更高(例如,92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、98.5%、99%或更高),这应理解为包括诸如92%-99%、92%-98%、92%-97%、92%-96%、92%-95%等的范围。在第一实施方案至第三实施方案的优选的实施方案中,改性的高顺式聚丁二烯聚合物的顺式1,4-键含量为至少94%。所谓顺式1,4-键含量为至少94%意指94%或更高(例如,94%、95%、96%、97%、98%、98.5%、99%或更高),其应被理解为包括诸如94%-99%、94%-98%、94%-97%、94%-96%、94%-95%等的范围。本文涉及的顺式1,4-键含量通过FTIR(傅里叶变换红外光谱)测定。具体地讲,将聚合物样品溶解于 CS_2 中,然后经受FTIR。

[0169] 在100℃处的初始门尼粘度 ML_{1+4} 是指在热老化之前对最终的改性的高顺式聚丁二烯聚合物(该聚合物已被分离并干燥,例如通过蒸汽蒸馏)进行的门尼粘度测量(如下所述)。所谓在100℃处的初始门尼粘度 ML_{1+4} 为20-100意指其可在20-100之间(例如,20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或100)变化。优选地,根据第一实施方案至第三实施方案,初始门尼粘度 ML_{1+4} 在100℃处为30至80(例如,30、32、34、35、36、38、40、42、44、45、46、48、50、52、54、55、56、58、60、62、64、65、68、70、72、74、75、76、78或80)。在100℃处老化门尼粘度 ML_{1+4} 是指对已热老化的高顺式聚丁二烯聚合物的样品进行的门尼粘度测量。更具体地讲,聚合物样品已在100℃处老化至少2天(更优选地2天)。一般来讲,改性的高顺式聚丁二烯聚合物的老化门尼粘度将一定程度地高于聚合物的初始粘度。在第一实施方案至第三实施方案的某些实施方案中,除了满足上文所讨论的老化门尼粘度值之外,最终的改性的高顺式聚丁二烯聚合物还具有在100℃处比初始门尼粘度高不超过30%(例如,高不超过30%、高不超过25%、高不超过20%、高不超过15%、高不超过10%、高不超过5%或更小)并且不超过120(例如,120、110、100、90、80、70、60、50或更小)的老化门尼粘度 ML_{1+4} 。在第一实施方案至第三实施方案的优选实施方案中,最终的改性的高顺式聚丁二烯聚合物具有在100℃处比初始门尼粘度高不超过20%(例如,高不超过20%、高不超过18%、高不超过16%、高不超过15%、高不超过14%、高不超过12%、高不超过10%、高不超过8%、高不超过6%、高不超过5%、高不超过4%或更小)并且不超过105(例如,105、100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50或更小)的老化门尼粘度 ML_{1+4} 。作为非限制性示例,如果改性的高顺式聚丁二烯聚合物的初始门尼粘度为80并且老化门尼粘度为88,则门尼粘度的增加将为10%。

[0170] 根据第一实施方案至第三实施方案,改性的高顺式聚丁二烯聚合物的其他特性可变化。例如,聚合物可具有各种 M_w 、 M_n 和 M_w/M_n 值。在第一实施方案至第三实施方案的某些实施方案中,改性的高顺式聚丁二烯聚合物满足以下中的至少一者:(a)具有150,000克/摩尔至2,000,000克/摩尔(例如,150,000克/摩尔、200,000克/摩尔、250,000克/摩尔、300,000克/摩尔、350,000克/摩尔、400,000克/摩尔、450,000克/摩尔、500,000克/摩尔、600,000克/摩尔、700,000克/摩尔、800,000克/摩尔、900,000克/摩尔、1,000,000克/摩尔、1,100,

000克/摩尔、1,200,000克/摩尔、1,300,000克/摩尔、1,400,000克/摩尔、1,500,000克/摩尔、1,600,000克/摩尔、1,700,000克/摩尔、1,800,000克/摩尔、1,900,000克/摩尔、或2,000,000克/摩尔)、优选地90,000克/摩尔至1,000,000克/摩尔(例如,90,000克/摩尔、150,000克/摩尔、200,000克/摩尔、250,000克/摩尔、300,000克/摩尔、350,000克/摩尔、400,000克/摩尔、450,000克/摩尔、500,000克/摩尔、600,000克/摩尔、700,000克/摩尔、800,000克/摩尔、900,000克/摩尔、或1,000,000克/摩尔)、更优选地300,000克/摩尔至800,000克/摩尔(例如,300,000克/摩尔、325,000克/摩尔、350,000克/摩尔、375,000克/摩尔、400,000克/摩尔、425,000克/摩尔、450,000克/摩尔、475,000克/摩尔、500,000克/摩尔、550,000克/摩尔、600,000克/摩尔、650,000克/摩尔、700,000克/摩尔、750,000克/摩尔、或800,000克/摩尔)的 M_w ; (b) 具有80,000克/摩尔至800,000克/摩尔(例如,80,000克/摩尔、100,000克/摩尔、120,000克/摩尔、140,000克/摩尔、160,000克/摩尔、180,000克/摩尔、200,000克/摩尔、250,000克/摩尔、300,000克/摩尔、350,000克/摩尔、400,000克/摩尔、450,000克/摩尔、500,000克/摩尔、550,000克/摩尔、600,000克/摩尔、650,000克/摩尔、700,000克/摩尔、750,000克/摩尔、或800,000克/摩尔)、优选地90,000克/摩尔至500,000克/摩尔(例如,90,000克/摩尔、110,000克/摩尔、130,000克/摩尔、150,000克/摩尔、170,000克/摩尔、190,000克/摩尔、210,000克/摩尔、230,000克/摩尔、250,000克/摩尔、270,000克/摩尔、290,000克/摩尔、310,000克/摩尔、330,000克/摩尔、350,000克/摩尔、370,000克/摩尔、390,000克/摩尔、410,000克/摩尔、430,000克/摩尔、450,000克/摩尔、470,000克/摩尔、490,000克/摩尔、或500,000克/摩尔)、更优选地150,000克/摩尔至400,000克/摩尔(例如,150,000克/摩尔、160,000克/摩尔、180,000克/摩尔、200,000克/摩尔、250,000克/摩尔、300,000克/摩尔、350,000克/摩尔、或400,000克/摩尔)的 M_n ; (c) 具有1.5至3.5(例如,1.5、1.7、1.9、2.1、2.3、2.5、2.7、2.9、3.1、3.3或3.5)、优选地1.8至3(例如,1.8、2、2.2、2.4、2.6、2.8或3)、更优选地2至2.5(例如,2、2.1、2.2、2.3、2.4或2.5)的 M_w/M_n ;或(d) 具有在100℃处40至70(例如,40、42、44、45、46、48、50、52、54、55、56、58、60、62、64、65、66、68或70)的初始门尼粘度 ML_{1+4} 。在第一实施方案至第三实施方案的某些实施方案中,改性的高顺式聚丁二烯聚合物满足(a)-(d)中的每一者。在第一实施方案至第三实施方案的某些实施方案中,改性的高顺式聚丁二烯聚合物满足(a)-(d)中每一者的优选范围。在第一实施方案至第三实施方案的某些实施方案中,改性的高顺式聚丁二烯聚合物满足(a)-(d)中每一者的更优选范围。 M_n 表示以克/摩尔为单位的数均分子量(通过GPC测定), M_w 表示以克/摩尔为单位的重均分子量(通过GPC测定),并且 M_w/M_n 表示聚合物的分子量分散或多分散性。通常,这些聚合物的 M_n 和 M_w 可通过使用凝胶渗透色谱法(GPC)来确定,凝胶渗透色谱法用聚苯乙烯标准品来校准。

[0171] 第一实施方案的方法可产生(并且第二实施方案的聚合物可为并且第三实施方案的橡胶组合物可利用的聚合物)改性的高顺式聚丁二烯聚合物产物,该高顺式聚丁二烯聚合物产物包含小部分的高分子量聚合物材料。一般来讲,如果需要,可在使用聚合物(例如,在橡胶组合物中)或销售聚合物之前滤除此类高分子量材料。高分子量材料的量通常将小于约10重量%,有时小于约5重量%。在前述段落中提供的 M_w 、 M_n 和 M_w/M_n 值是指可经由GPC对通过第一实施方案和/或根据第二实施方案或第三实施方案的方法制备的材料样品测定的值,并且涵盖可被滤除的高分子量材料的 M_w 和 M_n 值。为工作示例提供的 M_w 和 M_n 值通过GPC

对已过滤以去除高分子量材料和凝胶的样品进行测量,以避免对GPC造成潜在损坏。本文还公开了由第一实施方案的方法制备的聚合物产物(以及第二实施方案的聚合物和可用于第三实施方案的聚合物),其中聚合物产物中至少90重量%、优选地至少95重量%或甚至至少98重量%的聚合物具有150,000克/摩尔至800,000克/摩尔、优选地250,000克/摩尔至600,000克/摩尔、更优选地300,000克/摩尔至500,000克/摩尔的 M_w 和80,000克/摩尔至400,000克/摩尔、优选地90,000克/摩尔至300,000克/摩尔、更优选地150,000克/摩尔至300,000克/摩尔的 M_n 。

[0172] 包含改性的高顺式聚丁二烯聚合物的轮胎部件

[0173] 如上所提及的,根据第一实施方案的方法制备的改性的高顺式聚丁二烯和第二实施方案的改性的高顺式聚丁二烯特别可用于轮胎部件所用的橡胶组合物中。根据本文所公开的第三实施方案,提供了一种包含橡胶组合物的轮胎部件,该橡胶组合物包含第二实施方案的高顺式改性聚丁二烯,或者提供了通过第一实施方案的方法制备的高顺式改性聚丁二烯。更具体地,根据第三实施方案,轮胎部件的橡胶组合物包含(a)弹性体组分,该弹性体组分包含:(i) 10phr-100phr、优选地20phr-80phr的根据第二实施方案的高顺式改性聚丁二烯聚合物或由第一实施方案的方法产生的高顺式改性聚丁二烯聚合物,以及(ii) 0phr-90phr的至少一种附加的选自由未改性的聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯、天然橡胶、聚异戊二烯组成的组的聚合物;(b) 增强填料组分,该增强填料组分包含:(i) 10phr-200phr、优选地30phr-200phr、更优选地50phr-150phr的增强二氧化硅填料,以及(ii) 0phr-50phr的增强碳黑填料,其中该增强碳黑填料以不超过增强二氧化硅填料的重量的20%、优选地不超过增强二氧化硅填料的重量的10%的量存在;(c) 增塑组分,该增塑组分包含:(i) 0phr-50phr、优选地0phr-30phr、更优选地0phr-15phr的至少一种增塑油,以及(ii) 0phr-60phr、优选地5phr-60phr、更优选地10phr-50phr的至少一种具有至少30°C的 T_g 的烃树脂;以及(d) 固化包(优选地包含至少一种硫化剂;至少一种硫化促进剂;以及任选地硫化活化剂、硫化抑制剂和/或防焦剂;并且更优选地前述每一者中的至少一者)。在第三实施方案的优选实施方案中,轮胎部件是轮胎胎面,并且因此,橡胶组合物可以被替代地描述为轮胎胎面橡胶组合物或用于轮胎胎面的橡胶组合物。

[0174] 如上所提及的,根据第三实施方案,存在于橡胶组合物中的改性的高顺式聚丁二烯聚合物(a) (i) 的量可在10phr至100phr(例如,10phr、15phr、20phr、25phr、30phr、35phr、40phr、45phr、50phr、55phr、60phr、65phr、70phr、75phr、80phr、85phr、90phr、95phr或100phr)之间变化。在第三实施方案的某些优选的实施方案中,存在于橡胶组合物中的改性的高顺式聚丁二烯聚合物(a) (i) 的量为20phr至80phr(例如,20phr、25phr、30phr、35phr、40phr、45phr、50phr、55phr、60phr、65phr、70phr、75phr或80phr)。在前述范围内的(a) (i) 的量也可用于第三实施方案的橡胶组合物中,例如,40phr至80phr、50phr至80phr、40phr至70phr、40phr至60phr等。

[0175] 其他橡胶

[0176] 还如上所提及的,根据第三实施方案,橡胶组合物可包含0phr-90phr(例如,0phr、5phr、10phr、15phr、20phr、25phr、30phr、35phr、40phr、45phr、50phr、55phr、60phr、65phr、70phr、75phr、80phr、85phr或90phr)的至少一种附加的聚合物,该附加的聚合物选自由未改性的聚丁二烯、苯乙烯-丁苯橡胶、天然橡胶、聚异戊二烯以及它们的组合组成的组。在第

三实施方案的某些优选的实施方案中,附加的聚合物(b)(ii)的量为20phr-80phr(例如,20phr、25phr、30phr、35phr、40phr、45phr、50phr、55phr、60phr、65phr、70phr、75phr或80phr)。在前述范围内的(b)(ii)的量也可用于第三实施方案的橡胶组合物中,例如,20至60、20至50、30至60、40至60等。在第三实施方案的某些实施方案中,即,除了(a)和(b)之外,橡胶组合物还包含一种或多种另外的橡胶。在第三实施方案的优选的实施方案中,橡胶组合物的整个100phr的弹性体组分由(a)(i)和(a)(ii)的组合构成。换言之,在此类实施方案中,除了(a)(i)和(a)(ii)的橡胶之外,不存在其他橡胶。在第三实施方案的某些实施方案中,橡胶组合物不含聚异戊二烯(即,0phr的聚异戊二烯)。在第三实施方案的某些实施方案中,橡胶组合物不含除了根据(a)(i)的改性的高顺式聚丁二烯之外的聚丁二烯。在第三实施方案的某些实施方案中,橡胶组合物不包含天然橡胶并且不包含聚异戊二烯。

[0177] 填料

[0178] 如上所讨论的,根据第三实施方案,橡胶组合物还包含10phr-200phr的增强二氧化硅填料(例如,10phr、15phr、20phr、25phr、30phr、35phr、40phr、45phr、50phr、55phr、60phr、65phr、70phr、75phr、80phr、85phr、90phr、95phr、100phr、105phr、110phr、115phr、120phr、125phr、130phr、135phr、140phr、145phr、150phr、155phr、160phr、165phr、170phr、175phr、180phr、185phr、190phr、195phr或200phr)和0phr-50phr(例如,0phr、5phr、10phr、15phr、20phr、25phr、30phr、35phr、40phr、45phr或50phr)的增强碳黑填料作为填料组分。换言之,根据前述内容,二氧化硅填料可被认为总是存在的,而碳黑填料任选地存在。在第三实施方案的优选实施方案中,橡胶组合物包含50phr-150phr的量的增强二氧化硅填料(例如,50phr、55phr、60phr、65phr、70phr、75phr、80phr、85phr、90phr、95phr、100phr、105phr、110phr、115phr、120phr、125phr、130phr、135phr、140phr、145phr或150phr)。在第三实施方案的优选实施方案中,橡胶组合物包含1phr-20phr(例如,1phr、2phr、3phr、4phr、5phr、6phr、7phr、8phr、9phr、10phr、12phr、14phr、16phr、18phr或20phr)、更优选地1phr-10phr(例如,1phr、2phr、3phr、4phr、5phr、6phr、7phr、8phr、9phr或10phr)的量的增强碳黑填料。在第三实施方案的某些实施方案中,增强二氧化硅填料的量和增强碳黑填料的量两者均在前述优选的量内。在第三实施方案的某些优选实施方案中,增强碳黑填料以不超过增强二氧化硅填料的重量的20%(例如,如果使用100phr的二氧化硅填料,则增强碳黑填料的量将为20phr或更少),优选地不超过增强二氧化硅填料的重量的10%的量存在。

[0179] 如本文所用,关于“增强碳黑填料”、“增强二氧化硅填料”和“增强填料”的术语“增强”通常应理解为包括传统上被描述为增强的填料和传统上可被描述为半增强的填料。传统上,术语“增强填料”用于指具有大于约 $100\text{m}^2/\text{g}$,并且在某些情况下,大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、大于约 $125\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $125\text{m}^2/\text{g}$ 、或甚至大于约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 或大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的氮吸收比表面积(N_2SA)的颗粒物质。另选地(或另外地),术语“增强填料”的传统用途也可以用于指具有约10nm至约50nm(包括10nm至50nm)的粒度的颗粒物质。传统上,术语“半增强填料”用于指粒度、表面积(N_2SA)或两者均在非增强填料(如下文所讨论)和增强填料之间的填料。在本文所公开的第三实施方案的某些实施方案中,术语“增强填料”用于指具有约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 或更大,包括 $20\text{m}^2/\text{g}$ 或更大,大于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、大于约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、大于约 $125\text{m}^2/\text{g}$ 、以及大于 $125\text{m}^2/\text{g}$ 的氮吸收比表面积(N_2SA)的颗粒物质。在本文所公开的第三实施方案的某些实施方案中,术语“增强填料”用于指粒径为约10nm多至约1000nm,包括10nm至1000nm,约10nm多至

约50nm,和10nm至50nm的颗粒物质。

[0180] 根据第三实施方案,所利用的一种或多种特定类型的碳黑可变化。一般来讲,在第三实施方案的橡胶组合物中用作增强填料的合适的碳黑包括通常可获得的、商业生产的碳黑中的任一种,包括具有至少约 $20\text{m}^2/\text{g}$ (包括至少 $20\text{m}^2/\text{g}$),更优选地至少约 $35\text{m}^2/\text{g}$ 最多至约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更高(包括 $35\text{m}^2/\text{g}$ 多至 $200\text{m}^2/\text{g}$)的表面积的那些碳黑。本文中用于碳黑的表面积值通过ASTM D-1765使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)技术测定。其中可用的碳黑为炉黑、槽黑和灯黑。更具体地,可用的碳黑的示例包括超耐磨炉(SAF)黑、高耐磨炉(HAF)黑、快压出炉(FEF)黑、细炉(FF)黑、中等超耐磨炉(ISAF)黑、半增强炉(SRF)黑、中等加工槽黑、难加工槽黑和导电槽黑。可利用的其它碳黑包括乙炔黑。在第三实施方案的某些实施方案中,橡胶组合物包含两种或更多种上述黑的混合物。优选地,根据第三实施方案,如果存在碳黑填料,则其仅由一种类型(或等级)的增强碳黑组成。适用于第三实施方案的某些实施方案中的典型碳黑为通过ASTM D-1765-82a指定的N-110、N-220、N-339、N-330、N-351、N-550和N-660。所用的碳黑可呈粒状形式或为非粒状絮凝团块。优选地,为了更均匀地混合,优选的是非粒状碳黑。

[0181] 用于第三实施方案的轮胎橡胶组合物中的增强二氧化硅填料的特定类型可变化。适用于第三实施方案的某些实施方案中的增强二氧化硅填料的非限制性示例包括但不限于,沉淀的无定形二氧化硅、湿二氧化硅(水合硅酸)、干二氧化硅(无水硅酸)、热解法二氧化硅、硅酸钙等。适用于第三实施方案的某些实施方案中的其它增强二氧化硅填料包括但不限于硅酸铝、硅酸镁(Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 等)、硅酸钙镁(CaMgSiO_4)、硅酸钙(Ca_2SiO_4 等)、硅酸铝(Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4\cdot 3\text{SiO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、硅酸铝钙($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaO}_2\text{SiO}_2$ 等)等。在列出的增强二氧化硅填料中,优选沉淀的无定形湿法、水合二氧化硅填料。此类增强二氧化硅填料通过在水中的化学反应产生,由此其沉淀为超细的球形颗粒,其中初级颗粒强缔合成聚集体,其继而较不强地组合成团聚体。如通过BET法测量的表面积是用于表征不同的增强二氧化硅填料的增强特性的优选测量值。在本文所公开的第三实施方案的某些实施方案中,橡胶组合物包含增强二氧化硅填料,该增强二氧化硅填料具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ (例如, $100\text{m}^2/\text{g}$ 、 $110\text{m}^2/\text{g}$ 、 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、 $130\text{m}^2/\text{g}$ 、 $140\text{m}^2/\text{g}$ 、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、 $160\text{m}^2/\text{g}$ 、 $170\text{m}^2/\text{g}$ 、 $180\text{m}^2/\text{g}$ 、 $190\text{m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $210\text{m}^2/\text{g}$ 、 $220\text{m}^2/\text{g}$ 、 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、 $240\text{m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $260\text{m}^2/\text{g}$ 、 $270\text{m}^2/\text{g}$ 、 $280\text{m}^2/\text{g}$ 、 $290\text{m}^2/\text{g}$ 、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、 $310\text{m}^2/\text{g}$ 、 $320\text{m}^2/\text{g}$ 、 $330\text{m}^2/\text{g}$ 、 $340\text{m}^2/\text{g}$ 、 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、 $360\text{m}^2/\text{g}$ 、 $370\text{m}^2/\text{g}$ 、 $380\text{m}^2/\text{g}$ 、 $390\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $400\text{m}^2/\text{g}$)、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积(如通过BET方法测量的)。

[0182] 在本文所公开的第三实施方案的某些实施方案中,橡胶组合物包含pH为5.5至8(例如,5.5、5.7、5.9、6.1、6.3、6.5、6.7、6.9、7.1、7.3、7.5、7.7、7.9或8)、6至8(例如,6、6.2、6.4、6.6、6.8、7、7.2、7.4、7.6、7.8或8)、6至7.5、6.5至8、6.5至7.5、或5.5至6.8的增强二氧化硅填料。可用于第三实施方案的某些实施方案中的一些可商购获得的增强二氧化硅填料包括但不限于 **Hi-Sil[®] EZ120G**、**Hi-Sil[®] EZ120G-D**、**Hi-Sil[®] 134G**、**Hi-Sil[®] EZ 160G**、**Hi-Sil[®] EZ 160G-D**、**Hi-Sil[®] 190**、**Hi-Sil[®] 190G-D**、**Hi-Sil[®] EZ 200G**、**Hi-Sil[®] EZ 200G-D**、**Hi-Sil[®] 210**、**Hi-Sil[®] 233**、**Hi-Sil[®] 243LD**、**Hi-Sil[®] 255CG-D**、**Hi-Sil[®] 315-D**、**Hi-Sil[®] 315G-D**、**Hi-Sil[®] HDP 320G**等,由宾夕法尼亚州匹兹堡的PPG Industries(Pittsburgh,Pa.)

生产的。同样,多种可用的商业等级的不同增强二氧化硅填料也可得自赢创公司(Evonik Corporation)(例如, **Ultrasil**[®] 320GR、**Ultrasil**[®] 5000GR、**Ultrasil**[®] 5500GR、**Ultrasil**[®] 7000GR、**Ultrasil**[®] VN2 GR、**Ultrasil**[®] VN2、**Ultrasil**[®] VN3、**Ultrasil**[®] VN3 GR、**Ultrasil**[®] 7000GR、**Ultrasil**[®] 7005、**Ultrasil**[®] 7500GR、**Ultrasil**[®] 7800GR、**Ultrasil**[®] 9500GR、**Ultrasil**[®] 9000G、**Ultrasil**[®] 9100GR)和Solvay(例如, **Zeosil**[®] 1115MP、**Zeosil**[®] 1085GR、**Zeosil**[®] 1165MP、**Zeosil**[®] 1200MP、**Zeosil**[®] Premium、**Zeosil**[®] 195HR、**Zeosil**[®] 195GR、**Zeosil**[®] 185GR、**Zeosil**[®] 175GR和**Zeosil**[®] 165GR)。

[0183] 在第三实施方案的某些实施方案中,也可(任选地)利用一种或多种二氧化硅偶联剂。二氧化硅偶联剂可用于防止或减少橡胶组合物中二氧化硅填料的聚集。据信,二氧化硅填料颗粒的聚集体增加了橡胶组合物的粘度,因此,防止出现该聚集会减小粘度,并且改善橡胶组合物的可加工性和共混性。

[0184] 通常,可以使用任何常规类型的二氧化硅偶联剂,诸如具有硅烷和可与聚合物,特别是可硫化聚合物反应的构成组分或部分的那些。二氧化硅偶联剂起到二氧化硅和聚合物之间的连接桥的作用。适用于第三实施方案的某些实施方案中的二氧化硅偶联剂包括含有以下基团的那些:诸如烷基烷氧基、巯基、封端的巯基、含硫化物的基团(例如,含有基于一硫化物的烷氧基、含有基于二硫化物的烷氧基、含有基于四硫化物的烷氧基)、氨基、乙烯基、环氧基、以及它们的组合。在某些实施方案中,二氧化硅偶联剂可作为经预先处理的二氧化硅的形式加入橡胶组合物中;经预处理的二氧化硅在添加到橡胶组合物中之前已经用硅烷进行表面预处理。使用经预处理的二氧化硅可允许两种成分(即,二氧化硅和二氧化硅偶联剂)以一种成分添加,这样通常会使橡胶更容易配混。

[0185] 当在根据第三实施方案的轮胎橡胶组合物中利用二氧化硅偶联剂时,使用量可变化。在第三实施方案的某些实施方案中,橡胶组合物不含有任何二氧化硅偶联剂。在第三实施方案的其他实施方案中,二氧化硅偶联剂以足以使得二氧化硅偶联剂的总量与二氧化硅填料的比率为0.1:100至1:5(即,每100份二氧化硅的0.1重量份至20重量份),1:100至1:10、1:100至1:20、和1:100至1:25、以及约1:100至约0:100和1:100至0:100的量存在。在根据第三实施方案的某些实施方案中,轮胎橡胶组合物含量为0.1phr至15phr(例如,0.1phr、0.5phr、1phr、2phr、3phr、4phr、5phr、6phr、7phr、8phr、9phr、10phr、11phr、12phr、13phr、14phr或15phr)、0.1phr至12phr、0.1phr至10phr、0.1phr至5phr、1phr至15phr(例如,1phr、2phr、3phr、4phr、5phr、6phr、7phr、8phr、9phr、10phr、11phr、12phr、13phr、14phr或15phr)、1phr至10phr(例如,1phr、1.5phr、2phr、2.5phr、3phr、3.5phr、4phr、4.5phr、5phr、5.5phr、6phr、6.5phr、7phr、7.5phr、8phr、8.5phr、9phr、9.5phr或10phr)、1phr至5phr、或1phr至3phr的二氧化硅偶联剂。

[0186] 增塑剂

[0187] 如上所提及的,根据第三实施方案,橡胶组合物包含增塑组分,该增塑组分包含0phr-50phr(例如,0phr、5phr、10phr、15phr、20phr、25phr、30phr、35phr、40phr、45phr或50phr)的至少一种增塑油和0phr-60phr(例如,0phr、5phr、10phr、15phr、20phr、25phr、30phr、35phr、40phr、45phr、50phr、55phr或60phr)的具有至少30℃的Tg的至少一种烃树

脂。优选地,增塑油或烃树脂中的至少一种存在于橡胶组合物中。在第三实施方案的优选实施方案中,增塑组分包含0phr-30phr的增塑油和5phr-60phr的烃树脂。在第三实施方案的更优选实施方案中,增塑组分包含0phr-15phr的增塑油和5phr-50phr的烃树脂。在第三实施方案的某些实施方案中,增塑油以至少1phr(例如,1phr-50phr、1phr-30phr、1phr-15phr、1phr-10phr、1phr-5phr等)的量存在。

[0188] 可使用各种类型的增塑油,包括但不限于芳族油、环烷油和低PCA油。优选地,增塑油在25℃处为液体(可倾倒的)。合适的低PCA油包括通过IP346方法测定的多环芳烃含量小于3重量%的那些。IP346方法的程序可见于英国石油研究所(Institute of Petroleum, United Kingdom)2003年出版的Standard Methods for Analysis&Testing of Petroleum and Related Products(石油和相关产品分析测试标准方法)和British Standard 2000Parts(英国标准2000部分)第62版。合适的低PCA油包括温和的提取溶剂化物(MES)、经处理的馏出物芳族提取物(TDAE)、TRAЕ和重质环烷烃。合适的MES油可从壳牌公司(SHELL)以CATENEX SNR、从埃克森美孚公司(EXXONMOBIL)以PROREX 15和FLEXON 683、从英国石油公司(BP)以VIVATEC 200、从道达尔菲纳埃尔夫公司(TOTAL FINA ELF)以PLAXOLENE MS、从DAHLEKE以TUDALEN 4160/4225、从雷普索尔公司(REPSOL)以MES-H、从Z8以MES并且从阿吉普公司(AGIP)以OLIO MES S201商购获得。合适的TDAE油可从埃克森美孚公司(EXXONMOBIL)以TYREX 20、从英国石油(BP)以VIVATEC 500、VIVATEC 180和ENERTHENE 1849并且从雷普索尔公司(REPSOL)以EXTENS OIL 1996获得。合适的重质环烷油可以SHELLFLEX 794、ERGON BLACK OIL、ERGON H2000、CROSS C2000、CROSS C2400和SAN JOAQUIN 2000L获得。合适的低PCA油也包括各种植物来源的油,诸如可从蔬菜、坚果和种子中收获的油。非限制性示例包括但不限于大豆油或黄豆油、葵花籽油(包括油酸含量为至少60%、至少70%或至少80%的高油酸葵花籽油)、红花油、玉米油、亚麻籽油、棉籽油、菜籽油、腰果油、芝麻油、山茶油、荷荷巴油、澳洲坚果油、椰子油和棕榈油。在第三实施方案的某些实施方案中,轮胎橡胶组合物仅包含有限量的油,诸如小于10phr(例如,9phr、8phr、7phr、6phr、5phr、4phr、3phr、2phr、1phr或0phr)、小于5phr、1phr至5phr、或甚至0phr。

[0189] 可在增塑组分中利用各种类型的烃树脂,包括增塑树脂。如本文所用,术语增塑树脂是指在室温(23℃)下为固体并且在橡胶组合物中以通常为至少5phr的用量混溶的化合物。一般来讲,增塑树脂将用作稀释剂并且可与通常不混溶的增粘树脂形成对比,并且可迁移到提供粘性的橡胶组合物的表面上。在第三实施方案的某些实施方案中,其中利用增塑树脂,其包含烃树脂并且可以为脂族型、芳族型或脂族/芳族型,这取决于其中所含有的单体。适用于第三实施方案的橡胶组合物的增塑树脂的示例包括但不限于,环戊二烯(缩写为CPD)或二环戊二烯(缩写为DCPD)均聚物或共聚物树脂、萜烯均聚物或共聚物树脂和C5馏分均聚物或共聚物树脂。此类树脂可例如单独使用或组合使用。在第三实施方案的某些实施方案中,可使用满足下列中至少一种的增塑树脂:T_g大于30℃(优选地大于40℃和/或不大于120℃或不大于100℃),介于400克/摩尔和2000克/摩尔之间(优选地500克/摩尔-2000克/摩尔)的数均分子量(M_n),以及小于3(优选地小于2)的多分散指数(PI),其中PI=M_w/M_n,并且M_w为树脂的重均分子量。树脂的T_g可根据ASTM D3418(1999)通过DSC(差示扫描量热法)测量。树脂的M_w、M_n和PI可通过尺寸排阻色谱法(SEC)来确定,其使用THF(35℃;浓度1g/1;流速1毫升/分钟;在注射前通过具有0.45μm孔隙度的过滤器过滤溶液;使用聚苯乙烯

标准物的摩尔校准;串联的3个“Waters”柱组(“Styragel”HR4E、HR1和HR0.5);通过差示折射计(“Waters 2410”)及其相关操作软件(“Waters Empower”)进行检测。

[0190] 固化包

[0191] 如上所提及的,根据第三实施方案,橡胶组合物包括固化包。一般来讲,固化包将包含以下中的至少一种:硫化剂、硫化促进剂、硫化活化剂(例如,氧化锌、硬脂酸等)、硫化抑制剂、和防焦剂。在某些实施方案中,固化包包含至少一种硫化剂、至少一种硫化促进剂、至少一种硫化活化剂和任选地硫化抑制剂和/或防焦剂。硫化促进剂和硫化活化剂用作硫化剂的催化剂。各种硫化抑制剂和防焦剂在本领域中是已知的,并且能够由本领域中技术人员基于所需的硫化特性来选择。

[0192] 用于第三实施方案的某些实施方案中的合适类型硫化剂的示例包括但不限于基于硫的固化组分或基于过氧化物的固化组分。具体的合适硫类硫化剂的示例包括“橡胶专用(rubbermaker)”的可溶性硫;供硫固化剂,诸如二硫胺、聚合多硫化物或硫烯烃加合物;以及不溶性聚合硫。优选地,硫类硫化剂是可溶性硫或可溶性和不溶性聚合硫的混合物。一般来讲,硫化剂可以0.1phr至10phr的范围内的量使用,包括1phr至7.5phr,包括1phr至5phr,以及优选地1phr至3.5phr。

[0193] 硫化促进剂用于控制硫化所需的时间和/或温度并改善硫化橡胶的性能。合适的硫化促进剂的示例包括但不限于噻唑硫化促进剂,诸如2-巯基苯并噻唑、2,2'-二硫代双(苯并噻唑)(MBTS)、N-环己基-2-苯并噻唑-亚磺酰胺(CBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑-亚磺酰胺(TBBS)等;胍硫化促进剂,诸如二苯胍(DPG)等;秋兰姆硫化促进剂;氨基甲酸酯硫化促进剂;等。通常,硫化促进剂的使用量在0.1phr至10phr,优选地0.5phr至5phr的范围内。

[0194] 硫化活化剂是用于支持硫化的添加剂。通常硫化活化剂包括无机组分和有机组分两者。氧化锌是最广泛使用的无机硫化活化剂。通常使用各种有机硫化活化剂,包括硬脂酸、棕榈酸、月桂酸和上述各项的锌盐。一般来讲,硫化活化剂的用量在0.1phr至6phr(例如,0.1phr、0.5phr、1phr、1.5phr、2phr、2.5phr、3phr、3.5phr、4phr、4.5phr、5phr、5.5phr或6phr)、优选地0.5phr至4phr(例如,0.5phr、1phr、1.5phr、2phr、2.5phr、3phr、3.5phr或4phr)的范围内。

[0195] 硫化抑制剂用于控制硫化过程,并且通常延迟或抑制硫化直到达到所需的时间和/或温度。常见的硫化抑制剂包括但不限于得自Santogard的PVI(环己基硫代酞酰亚胺)。一般来讲,硫化抑制剂的用量为0.1phr至3phr,优选地0.5phr至2phr。

[0196] 其它成分

[0197] 可任选地添加到本文公开的第三实施方案的轮胎橡胶组合物中的各种其他成分包括蜡、加工助剂、增粘树脂、增强树脂和胶溶剂、以及抗氧化剂。

[0198] 用于制备橡胶组合物的方法

[0199] 根据本文公开的第三实施方案的橡胶组合物通常可通过以下方式形成:通过本领域已知的方法,诸如例如通过在班伯里混合机中或在研磨辊上将成分捏合在一起,将橡胶组合物的成分(如上文公开)混合在一起。这些方法通常包括至少一个非生产性母料混合阶段和最终生产性混合阶段。术语“非生产性母料阶段”是本领域技术人员已知的,并且通常被理解为其中未添加硫化剂或硫化促进剂的混合阶段。术语最终生产性混合阶段也是本领域的技术人员已知的,通常应理解为其中将硫化剂和硫化促进剂添加到橡胶组合物中的混

合阶段。在第三实施方案的某些实施方案中,在制备橡胶组合物中可使用一个非生产性母料混合阶段。在第三实施方案的某些实施方案中,使用一个以上非生产性母料混合阶段。在利用二氧化硅和二氧化硅偶联剂的第三实施方案的某些实施方案中,使用一个以上非生产性母料混合阶段,并且将至少一部分二氧化硅填料添加到第二非生产性母料混合阶段(也称为再研磨阶段)中;在某些这样的实施方案中,仅在第二非生产性母料混合阶段中添加所有二氧化硅偶联剂(连同至少一部分二氧化硅填料),并且在初始非生产性母料混合阶段中不添加二氧化硅偶联剂。

[0200] 在第三实施方案的某些实施方案中,母料混合阶段包括串联混合或啮合混合中的至少一种。联列式混合可理解为包括使用具有两个混合室的混合器,其中每个室具有一组混合转子;通常,两个混合室堆叠在一起,其中上部混合为主混合器,并且下部混合器接收来自上部或主混合器的批料。在某些实施方案中,主混合器利用啮合型转子,并且在其他实施方案中,主混合器利用切向型转子。优选地,下部混合器利用啮合型转子。啮合式混合可理解为包括使用具有啮合型转子的混合器。啮合型转子是指这样一组转子,其中一组中的一个转子的大直径与该组中相对的转子的小直径相互作用,使得转子彼此相互啮合。由于转子之间的相互作用,啮合型转子必须以均匀的速度被驱动。与啮合型转子相反,切向型转子是指这样一组转子:其中每个转子在腔(可称为侧面)中独立于另一者转动。通常,具有切向型转子的混合器将包括柱塞,而在具有啮合型转子的混合器中柱塞并非必需的。

[0201] 在第三实施方案的某些实施方案中,通过在约130°C至约200°C的温度处进行具有非生产性母料混合阶段的方法来制备橡胶组合物。在第三实施方案的某些实施方案中,通过在低于硫化温度的温度处进行的最终生产性混合阶段的方法制备橡胶组合物,以便避免橡胶组合物的非期望预固化。因此,生产性混合阶段的温度不应超过约120°C,并且典型地为约40°C至约120°C、或者约60°C至约110°C,并且尤其为约75°C至约100°C。

[0202] 实施例

[0203] 以下实施例示出了本公开的实施方案中的具体和示例性的实施方案和/或特征。这些实施例仅为了说明的目的而提供,并且不应被解释为对本公开的限制。在不脱离本文所公开的实施方案的实质和范围的情况下,对这些具体实施例的多种变型是可能的。应当具体地理解,改性的高顺式聚丁二烯聚合物可使用不同的官能化合物(即,根据式(I),如上所讨论的),使用不同的稳定剂或不使用稳定剂(如上所讨论的),或者使用/具有官能化合物和稳定剂的不同组合并用于橡胶组合物中来制备。还应理解,高顺式聚丁二烯聚合物可连同成分(例如,附加的橡胶、填料、固化包成分)一起用于橡胶组合物中,该成分在相对量、组成或两方面均不同于示例中所用的那些(即,如同前面段落中完全公开的那样)。

[0204] 如以下详细解释的,在实施例1-5中产生了高顺式聚丁二烯聚合物。实施例3-5可视为是第二实施方案的示例性的并且根据是第一实施方案的示例性的方法产生的改性的高顺式聚丁二烯聚合物,而实施例1-2应该视为比较例或对照例(因为它们不使用满足式(I)的官能化合物)。然后将实施例1-5中产生的聚合物用于制备实施例6中的橡胶组合物。橡胶组合物6-3、6-4和6-5可以视为本文公开的第三实施方案的示例,而实施例6-1和6-2应该视为比较例或对照例。

[0205] 一般聚合工序

[0206] 实施例1:向用氮气吹扫的干燥378升反应器中加入55,755克的己烷和78,361克的

23.4重量%的1,3-丁二烯的己烷溶液。将溶液保持在32℃处。260克/288毫升COMCAT Nd-FC/SF催化剂(购自Comar Chemical Ltd.)用作预成型催化剂。根据需要添加附加的二异丁基氢化铝以维持基础 ML_{1+4} 在25MU至45MU的范围内。然后将反应器夹套设定为91℃。使混合物聚合,直到其达到52℃的峰值温度。然后将夹套升高至66℃。20分钟后,将69,622克己烷和93.9克纯2-氰乙基三乙氧基硅烷(CETEOS)装入反应器中。叔碳酸钕中CETEOS与Nd的摩尔比率为20:1。30分钟后,添加120克纯三乙氧基(辛基)硅烷,然后添加39克纯乙基己酸。约30分钟后,使聚合混合物冷却。使用46克纯异丙醇,然后使用183克纯二丁基羟基甲苯将所得聚合物胶浆淬灭和凝结,然后蒸汽蒸馏至干燥。所得聚合物的性质总结于下表1-A中。实施例1的聚合物可视为对照聚合物。

[0207] 实施例2:根据上文针对实施例1讨论的工序制备实施例2的聚合物,不同之处在于使用100.0克纯3-氰丙基三乙氧基硅烷(CPTEOS)代替CETEOS。实施例2的聚合物可视为对照聚合物。

[0208] 实施例3:根据上文针对实施例1讨论的工序制备实施例3的聚合物,不同之处在于使用100.0克纯3-3-环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷(GPMDEOS)代替CETEOS。

[0209] 实施例4:根据上文针对实施例3讨论的工序制备实施例4的聚合物,不同之处在于使用较少稳定剂(75.3克OTES)。

[0210] 实施例5:根据上文针对实施例3讨论的工序制备实施例5的聚合物,不同之处在于不使用稳定剂(即,0克OTES)。

[0211] 实施例6-11:使用GPTEOS/3-环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷(实施例6和9)、GPMDEOS/3-环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷(实施例7和10)或GPDMEOS/3-环氧丙氧二甲基乙氧基硅烷(实施例8和11)制备高顺式聚丁二烯聚合物。实施例6、7和8使用5当量的OTES(即,OTES:Nd的摩尔比率为5:1)。实施例9、10和11不使用OTES。实施例7和9是本发明实施例,并且实施例6、8、9和11是对照实施例(其比较三乙氧基硅烷和单乙氧基硅烷与二乙氧基硅烷)。一般来讲,使用与实施例1-5中所述相同的工序来制备聚合物,不同之处在于使用上述改性剂(并且以表1-B中列出的量)以及对于某些聚合物使用稳定剂(如所示的并且以表1-B中列出的量)。所得聚合物的性质总结于下表1-B中。

[0212]

表 1-A					
实施例	1	2	3	4	5
改性剂	CETEOS ⁴	CPTEOS ⁴	GPMDEOS	GPMDEOS	GPMDEOS
稳定剂(SA)	是	是	是	是	无
FC:Nd ¹	20	20	20	20	20
SA:FC ²	1	1	1	0.5	0
初始 ML_{1+4} (100℃)	124	123	62	47	68
老化 ML_{1+4} (100℃)	136	132	77	56	79
%增加 ML_{1+4}	10	7	24	19	16
Mn	224,410	227,277	244,234	231,565	180,378
Mw	761,648	3,665,978	491,196	457,115	336,075
Mw/Mn	3.39	16.1	2.01	1.97	1.86
顺式-1,4 键 (%) ³	97.6	94.3	96.6	96.1	96.1
不溶物 (%) ⁴	27.5	33.5	14.3	15.3	25.9

- [0213] ¹官能化化合物:钕的摩尔比率
 [0214] ²稳定剂:钕的摩尔比率
 [0215] ³由FTIR测量,如上文顺式-1,4键测量所述
 [0216] ⁴官能化化合物不是根据式(I)

表 1-B						
实施例	6	7	8	9	10	11
改性剂	GPTEOS ⁴	GPMDEOS	GPDMEOS ⁴	GPTEOS ⁴	GPMDEOS	GPDMEOS ⁴
稳定剂 (SA)	是	是	是	否	否	否
FC:Nd ¹	5	5	5	5	5	5
SA:FC ²	1	1	1	0	0	0
初始 ML ₁₊₄ (100°C)	72	58	34	114	69	39
[0217] 老化 ML ₁₊₄ (100°C)	95	70	36	123	82	42
%增加 ML ₁₊₄	32	21	6	9	19	8
Mn	198,434	192,489	182,134	190,110	184,710	201,040
Mw	367,698	377,856	653,497	529,456	694,879	568,340
Mw/Mn	1.85	1.96	3.59	2.79	3.76	2.83
顺式-1,4 键 (%) ³	98.8	98.2	96.6	96.3	98.4	98.7
不溶物 (%) ⁴	12.7	0.8	0.6	27.6	2.6	2.4

- [0218] ¹官能化化合物:钕的摩尔比率
 [0219] ²稳定剂:钕的摩尔比率
 [0220] ³由FTIR测量,如上文顺式-1,4键测量所述
 [0221] ⁴官能化化合物不是根据式(I)

[0222] 表1-A和表1-B中公开的门尼粘度是在100°C处使用具有大转子的Alpha Technologies门尼粘度计、一分钟预热时间和四分钟运行时间确定的聚合物值(由聚合物决定),因此被称为ML₁₊₄。更具体地,门尼粘度通过在转子开始转动前将来自每批料的样品预热至100°C一分钟来测量。在转子开始转动后四分钟时记录每种样本的门尼粘度作为扭矩。如下文所讨论的,对样品测定初始值和老化值。如下文所讨论的,对样品测定Mn、Mw、顺-1,4键和乙烯基键含量。通过将样品在甲苯中浸渍2天,然后在筛网上捕获任何凝胶并计算凝胶含量(在60°C处真空干燥筛网2小时后),确定凝胶含量(以重量%计)。

[0223] 从表1-B的数据可以看出,使用根据式(I)的官能化化合物(即,具有二乙氧硅烷基团)与使用具有三乙氧基硅烷基团的类似化合物相比产生具有显著更低的不溶物含量(0.8相对于12.7%或2.6相对于27.6%)的改性的高顺式聚丁二烯,无论是否使用稳定剂(即,OTES),并且导致在稳定剂的存在下门尼粘度从初始到老化(21%相对于32)的增加减少。如下文更详细讨论的,使用根据式(I)的官能化化合物(即,具有二乙氧基硅烷基团)与使用具有单乙氧基硅烷基团的类似化合物相比产生在将聚合物掺入橡胶组合物中时改进的性能。对于表1-A的数据,使用根据式(I)的官能化化合物与含有三乙氧基硅烷基团的含环氧化合物相比产生具有较低不溶物含量的改性的高顺式聚丁二烯,效果在存在增加量的稳定剂

(即,OTES)的情况下更为明显。另外,使用根据式(I)的官能化化合物与含有三乙氧基硅烷基团的含环氧化合物相比产生具有较低初始门尼粘度(其中值全部落入30-80的优选范围内)和较低老化门尼粘度(值全部小于105)的改性的高顺式聚丁二烯。使用根据式(I)的官能化化合物与含有单乙氧基基团的含环氧化合物相比产生具有对于聚合物加工特别有利的门尼粘度的改性的高顺式聚丁二烯。更具体地,至少50或至少60的老化或最终门尼粘度可以是有利的,因为此类聚合物表现出较小的粘性。

[0224] 实施例12:利用根据实施例1-11产生的聚合物来制备根据下表2中提供的式的橡胶组合物(12-C1、12-C2和12-1至12-11)。实施例1的聚合物用于制备橡胶组合物12-1,实施例2的聚合物用于制备橡胶组合物12-2等。除了使用根据实施例1-11制备的聚合物之外,还使用140ND Diene™聚丁二烯(一种从Firestone Polymers商购获得的钕催化聚合物,顺式1,4键含量为96%,乙烯基键含量为0%,反式键含量为4%,Tg为-109℃,以及初始ML₁₊₄在100℃处为45)制备另外的对照橡胶组合物。140ND的样品在有OTES(12-C1)和没有OTES(12-C2)的情况下使用。利用表3中阐述的混合工序来制备实施例12的橡胶组合物。实施例12-C1、12-C2、12-1、12-2、12-6、12-8、12-9和12-11的橡胶组合物可视为对照实施例。实施例12-3、12-4、12-5、12-7和12-10的橡胶组合物可视为本发明实施例。

[0225]

表 2	
成分	量 (phr)
聚合物	50
天然橡胶	50
碳黑 (N343)	5
二氧化硅填料	50
油 ¹	10
硅烷 ²	5
硬脂酸	2
最终	
硫	1.5
促进剂 ³	3.9
抗氧化剂 (6PPD)	1
氧化锌	2.5

[0226] ¹低PCA油,来自Ergon Manufacturing的黑油

[0227] ²双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物

[0228] ³TBBS和DPG

[0229]

表 3: 混合参数		
母料阶段 (初始温度: 115℃, 转子 rpm 从 77 开始)	0 秒	装入聚合物

[0230]		然后	装入任何碳黑填料、 $\frac{1}{2}$ 二氧化硅填料和其他母料成分
			基于 170°C 的最高温度出料
	再炼 (初始温度: 115°C, 转子 rpm 为 77)		装入剩余的二氧化硅
			基于 150°C 的最高温度出料
	最终批料阶段 (初始温度: 65°C -70°C, 转子 rpm 为 77)	0 秒	装入再炼批料
		然后	装入固化剂
			基于 110°C 的最高温度出料

[0231] 在制备橡胶组合物12-C和12-1到12-11之后,取得样品并且根据以下工序测量性质。结果记录于下表4-A和4-B中。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°C处确定表4-A和表4-B中列出的化合物橡胶组合物门尼粘度。

[0232] 使用以TA Instruments的高级流变测量扩展系统 (ARES) 进行的应变扫描测试来测量 $\tan\delta$ 和 G' 值。试样具有长度为47mm、厚度为2mm且宽度为12.7mm的矩形几何形状。测试机上的夹具之间的样本长度(即间隙)为约27mm。该测试使用3.14弧度/秒的频率进行。温度从-80°C扫到80°C, -80°C到-10°C的温度使用0.25%的应变,并且-10°C到80°C应变增加到2%。橡胶组合物在65°C处的 $\tan\delta$ 是当掺入轮胎胎面中时其滚动阻力的指示,其在-20°C处的 G' 是在掺入轮胎胎面中时其雪地性能的指示,其在0°C处的 $\tan\delta$ 为当掺入轮胎胎面中时其湿地性能的指示。 $\tan\delta$ 值表示为分度数值(通过将给定实施例的值与对照橡胶组合物的值进行比较来计算),其中将高于100的数值视为改善。

表 4-A						
	对照	12-1	12-2	12-3	12-4*	12-5*
ML ₁₊₄ (100°C)	98	132	125	131	88	90
-20°C处的分度数值 G'	100	106	97	116	151	144
0°C处的分度数值 $\tan\delta$	100	90	86	80	78	72
65°C处的分度数值 $\tan\delta$	100	116	116	125	145	153

[0234] *实施例12-4和12-5与实施例12-1至12-3在不同的时间混合,并且被归入与表4-A中列出的组成相同的组合物的对照,但与实施例12-4和12-5同时混合。

[0235]

表 4-B								
	12-C1	12-6	12-7	12-8	12-C2	12-9	12-10	12-11
ML ₁₊₄ (100℃)	81	85	89	96	85	92	91	99
-20℃处的分度数值 G'	100	117	106	114	100	102	100	94
0℃处的分度数值 Tan δ	100	90	94	91	100	93	95	93
65℃处的分度数值 Tan δ	100	112	108	114	100	115	116	108

[0236] 比较表4-A的数据,可以看出,使用根据式(I)的官能化化合物与含有三乙氧基硅烷基团的含氰基化合物相比产生在65°C处具有改进的 $\tan\delta$ 值的橡胶组合物(其指示当橡胶组合物掺入到轮胎胎面中时改进的滚动阻力)。更具体地,实施例12-3、12-4和12-5在65°C处的 $\tan\delta$ 的指数值高于实施例12-1和12-2。比较表4-B的数据,可以看出,使用根据式(I)的官能化化合物(与相应的对照组合合物相比)导致组合物12-7和12-10的所有性质的改善,除

了在0℃处的 $\tan\delta$ 。值得注意的是,本发明的橡胶组合物12-10在65℃处表现出最高改进的 $\tan\delta$ 。同样,基于表4-B的数据,使用稳定剂(即,OTES)似乎提供雪地性质的益处(即,在-20℃处的G'),其通过组合物12-7与其对照组合物12-C1与组合物12-10与其对照组合物12-C2相比增加的值来举例说明。

[0237] 本申请公开了若干数值范围限制,其支持所公开的数值范围内的任何范围,即使在说明书中没有逐字地陈述精确的范围限制,这是因为可以贯穿所公开的数值范围来实施本文所公开的组合物和方法的实施方案。对于本文中基本上任何复数或单数术语的使用,本领域的技术人员能够从复数形式转换为单数形式或从单数形式转换为复数形式,只要根据上下文或应用为合适的。为了清楚起见,可以在此明确阐述各种单数或复数排列。

[0238] 一般来讲,本领域的技术人员将理解,本文中,尤其在所附权利要求书中所用的术语通常旨在为“开放性”术语。例如,术语“包含”应当被理解为“包含但不限于”,术语“具有”应当被理解为“至少具有”,术语“包括”应当被理解为“包括但不限于”。本领域的技术人员还将理解,如果期望特定数目的引入权利要求叙述,则会在权利要求中清楚地陈述此类意图,无这样的叙述则无此类意图存在。例如,为了便于理解,以下所附权利要求书可含有使用引入性短语“至少一种”和“一种或多种”以引入权利要求叙述。但是,此类短语的使用不应视为暗示由不定冠词“一个”或“一种”引入权利要求叙述将含有此类引入的权利要求叙述的任何具体权利要求限制为只含有一个此类叙述的发明,甚至当同一权利要求包括引入性短语“一个(种)或多个(种)”或“至少一个(种)”和不定冠词诸如“一个”或“一种”时(例如,“一个”或“一种”通常应当被理解为意指“至少一个(种)”或“一个(种)或多个(种)”) ;这同样适用于使用定冠词引入权利要求叙述的用法。此外,即使清楚地陈述所引入权利要求叙述的具体数目,但本领域的技术人员将认识到,此类叙述通常应理解为意指至少所陈述数目(例如,仅陈述“两个叙述”而没有其它修饰语通常指至少两个叙述,或者两个或更多个叙述)。此外,在其中使用与“A、B和C等中的至少一者”类似的约定的那些情况下,一般来讲此类结构意图在于本领域中技术人员将理解该约定(例如,“具有A、B和C中的至少一者的系统”将包括但不限于只有A的系统、只有B的系统、只有C的系统、具有A和B的系统、具有A和C的系统、具有B和C的系统 and/或具有A、B和C的系统等)。本领域的技术人员还将理解,无论在说明书、权利要求书还是附图中,实际上给出两个或更多个备选项的任何转折连词或短语应当被理解是为了设想包括这些项中的一个、这些项中的任一个或两者皆然的可能性。例如,短语“A或B”将被理解为包括“A”或“B”或“A和B”的可能性。包括但不限于专利、专利申请和非专利文献的所有参考文献均据此全文以引用方式并入本文。虽然本文已经公开了组合物和方法的多个方面和实施方案,但是其它方面和实施方案对于本领域的技术人员而言将是显而易见的。本文公开的多个方面和实施方案是出于说明的目的,而并非旨在限制,其真实范围和实质由权利要求指示。