



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112955332 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 21

(21) 申请号 201980072457.4

专利权人 西索斯卓里第七公司

(22) 申请日 2019.09.02

(72) 发明人 玛丽亚·西奥列克-科莫雷克

(65) 同一申请的已公布的文献号

拉多斯劳·科扎克 帕韦尔·韦德

申请公布号 CN 112955332 A

罗伯特·博加齐

(43) 申请公布日 2021.06.11

托马什·斯科洛克

玛尔戈扎塔·瓦乐妮亚

(30) 优先权数据

(74) 专利代理机构 上海和跃知识产权代理事务

18461604.3 2018.09.03 EP

所(普通合伙) 31239

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

专利代理师 尹洪波

2021.04.30

(86) PCT国际申请的申请数据

(51) Int.Cl.

PCT/EP2019/073369 2019.09.02

B60C 1/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C08L 9/06 (2006.01)

W02020/048930 EN 2020.03.12

C08F 4/48 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

(73) 专利权人 西索斯公司

审查员 何尖

地址 波兰奥斯维辛市

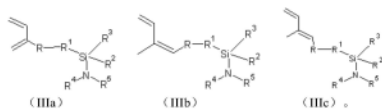
权利要求书16页 说明书20页

(54) 发明名称

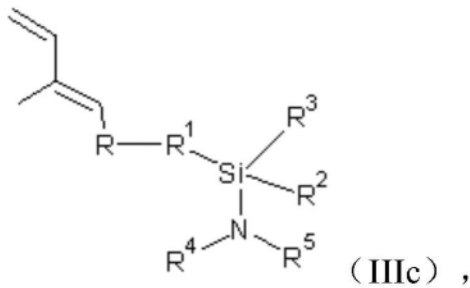
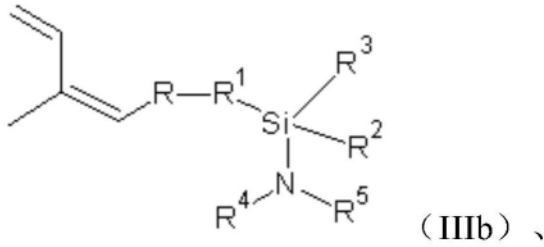
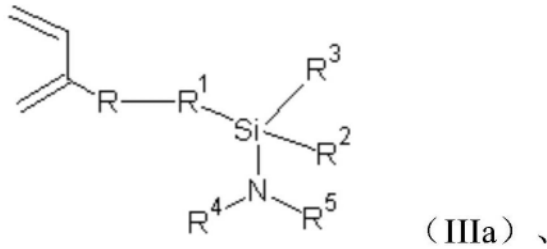
氨基硅烷基官能化共轭二烯、其制备及在橡胶制造中的应用

(57) 摘要

本发明涉及氨基硅烷基官能化共轭二烯、它们的制备以及它们在橡胶的制造中的使用。此外,本发明涉及橡胶和橡胶组合物、以及由它们所制造的轮胎。官能化共轭二烯是选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群

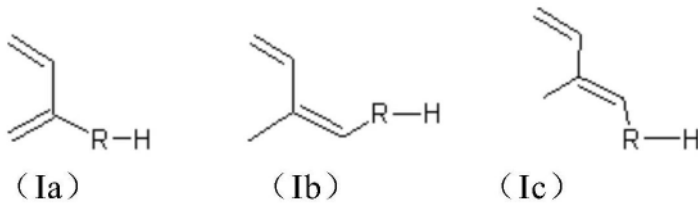


1. 一种用于制备官能化共轭二烯的方法, 所述官能化共轭二烯选自化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的化合物



其中

-R 是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团, 并且用以得到化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的官能化共轭二烯的, 选自化学式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 的化合物的起始共轭二烯



具有至少10个碳原子,

-R¹选自

(i) 单键,

(ii) 氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸中的一个或多个; 和

(iii) 有机亚基团, 任选地含有选自氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸的一个或多个;

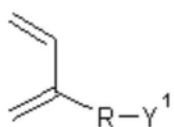
-R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸是相同或不同的, 并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基; 并且

i) R⁴和R⁵可以是相同或不同的, 并且R⁴和R⁵各自独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基; 或者

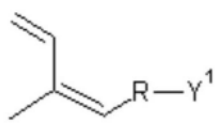
ii) R⁴和R⁵彼此结合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原

子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环，

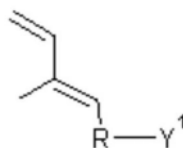
所述方法包括在格氏条件下使选自化学式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 的化合物的共轭二烯卤化物



(IIa)

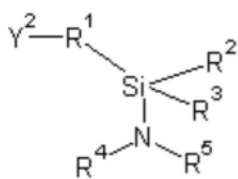


(IIb)



(IIc) ,

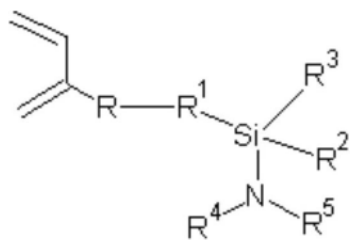
其中Y¹选自氟、氯、溴和碘原子，
与化学式 (IV) 的化合物发生反应



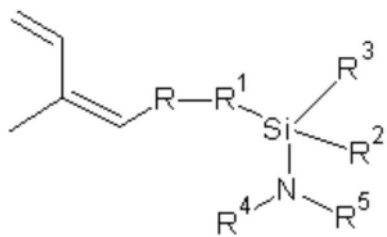
(IV) ,

其中Y²选自氟、氯、溴和碘原子。

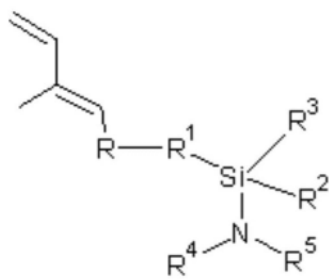
2. 一种用于制备官能化共轭二烯的方法，所述官能化共轭二烯选自化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的化合物



(IIIa) 、



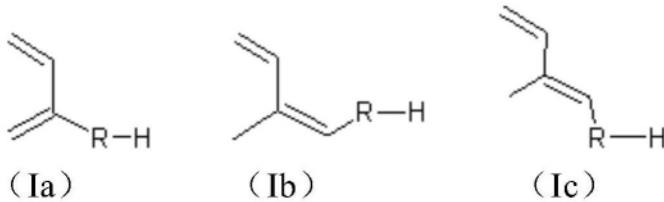
(IIIb) 、



(IIIc) ,

其中，

-R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团，并且用以得到化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的官能化共轭二烯的，选自化学式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 的化合物的起始共轭二烯



具有至少个10个碳原子，

-R¹选自

(i) 单键，

(ii) 氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸中的一个或多个，及

(iii) 有机亚基团，任选地含有选自氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸的一个或多个；

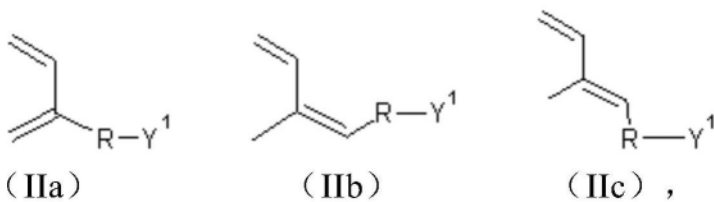
-R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸是相同或不同的，并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基；并且

i) R⁴和R⁵是相同或不同的并且R⁴和R⁵各独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基；或者

ii) R⁴和R⁵彼此结合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环，

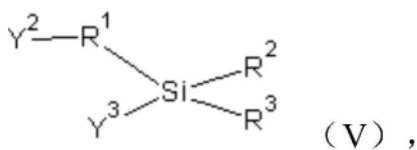
所述方法包括

(A) 在格氏条件下，使选自化学式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 的化合物的共轭二烯卤化物



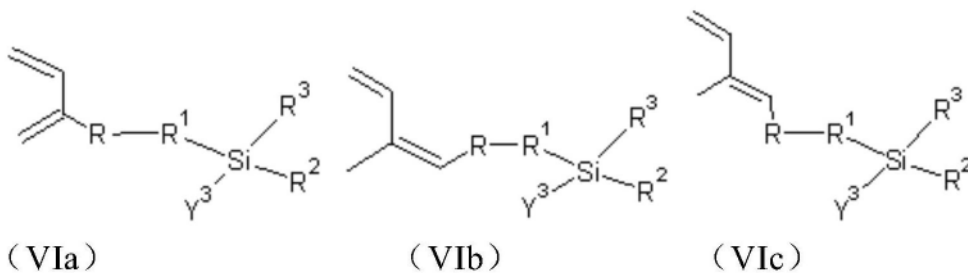
其中Y¹选自氟、氯、溴和碘原子，

与化学式 (V) 的化合物发生反应



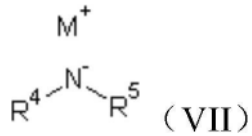
其中Y²和Y³独立地选自氟、氯、溴和碘原子，

以形成化学式 (VIa)、(VIb)、(VIc) 的化合物



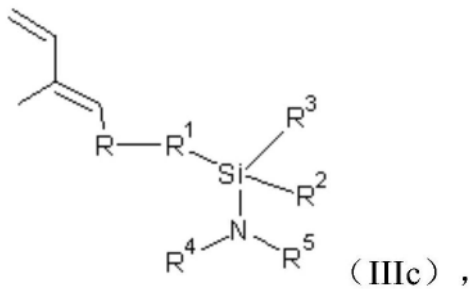
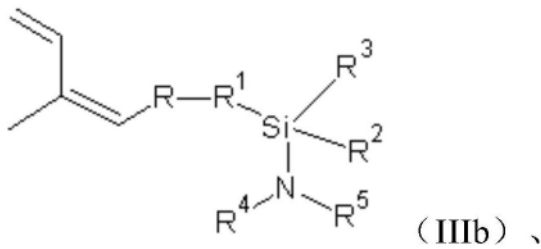
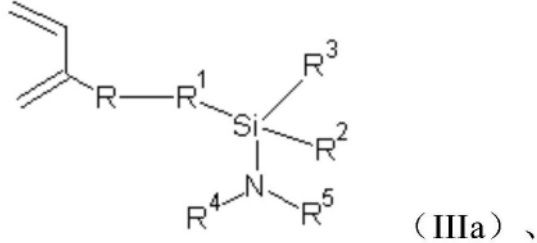
以及

(B) 使化学式 (VIa)、(VIb)、(VIc) 的化合物与化学式 (VII) 的酰胺发生反应



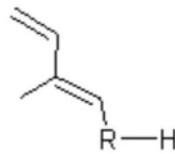
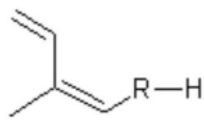
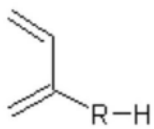
其中M是选自锂、钠、和钾的碱金属。

3. 一种官能化共轭二烯, 选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物



其中

-R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团, 并且用以得到化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的官能化共轭二烯的, 选自化学式(Ia)、(Ib)、(Ic)的化合物的起始共轭二烯



具有至少个10个碳原子,

-R¹选自

(i) 单键,

(ii) 氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸中的一个或多个, 及

(iii) 有机亚基团, 任选地含有选自氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸的一个或多个;

-R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸是相同或不同的, 并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基; 并且

i) R^4 和 R^5 是相同或不同的,并且 R^4 和 R^5 各自独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基;或者

ii) R^4 和 R^5 彼此结合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环。

4. 根据权利要求3所述的官能化共轭二烯,其中 R^1 是(i)单键。

5. 根据权利要求3或4中任一项所述的官能化共轭二烯,其中 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 和 R^8 是相同或不同的,并且代表直链或支链的饱和或不饱和烃基。

6. 根据权利要求5所述的官能化共轭二烯,其中 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 和 R^8 是相同或不同的,并且代表直链或支链的烷基、芳基或烷芳基。

7. 根据权利要求6所述的官能化共轭二烯,其中 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 和 R^8 是相同或不同的,并且代表 CH_3 或 C_6H_5 。

8. 根据权利要求7所述的官能化共轭二烯,其中 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 和 R^8 均代表 CH_3 。

9. 根据权利要求3至4中任一项所述的官能化共轭二烯,其中 R^4 和 R^5 是相同的,并且代表直链、支链的或环状的饱和或不饱和烷基。

10. 根据权利要求9所述的官能化共轭二烯,其中 R^4 和 R^5 是相同的,并且代表 $-CH(CH_3)_2$ 或 CH_3 。

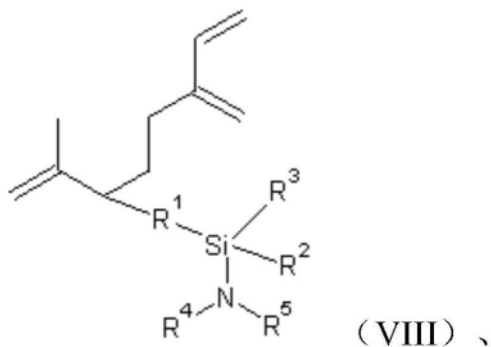
11. 根据权利要求3至4中任一项所述的官能化共轭二烯,其中R是直链或支链的饱和或不饱和的亚烷基、偏烷基或次烷基。

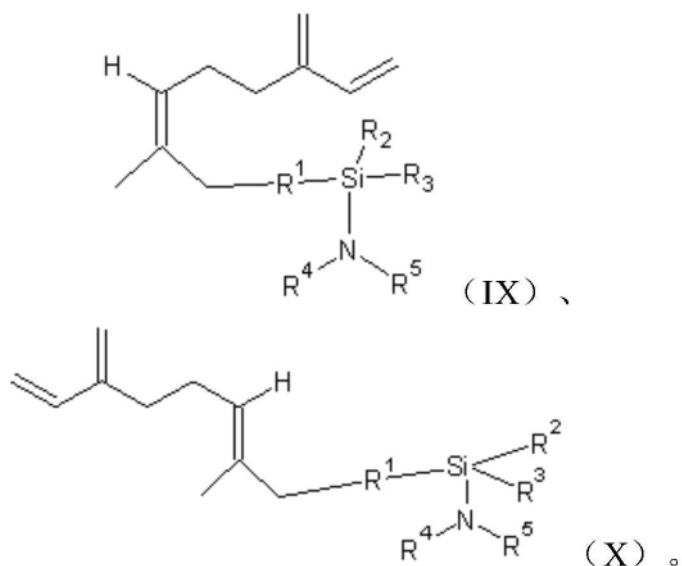
12. 根据权利要求11所述的官能化共轭二烯,其中化学式(Ia)、(Ib)、(Ic)的起始共轭二烯选自萜烯类和4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯。

13. 根据权利要求12所述的官能化共轭二烯,其中所述萜烯类选自香叶烯和罗勒烯。

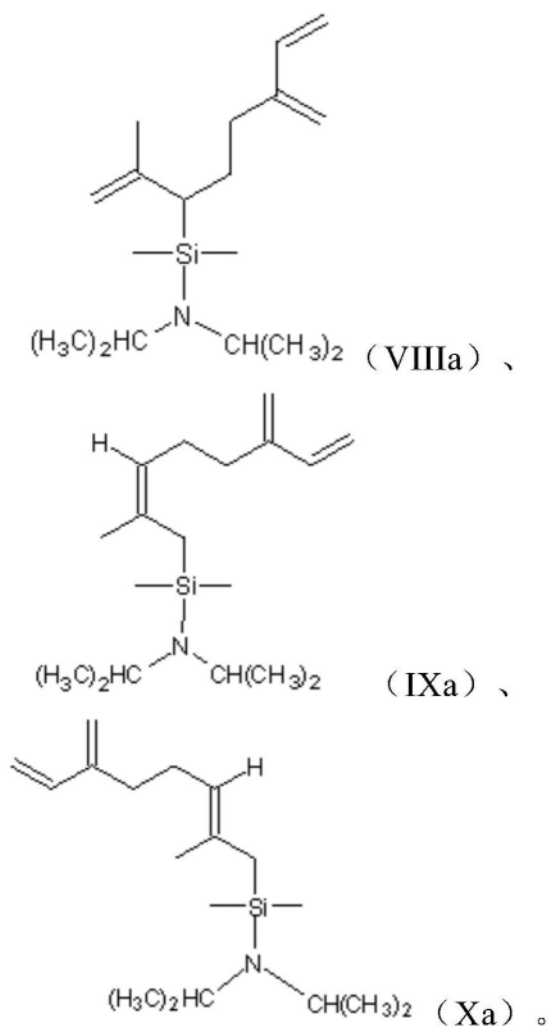
14. 根据权利要求13所述的官能化共轭二烯,其中所述萜烯类是选自 α -香叶烯和 β -香叶烯的香叶烯。

15. 根据权利要求11所述的官能化共轭二烯,其是化学式(VIII)、(IX)或(X)的香叶烯衍生物





16. 根据权利要求15所述的官能化共轭二烯, 其中所述香叶烯衍生物具有化学式(VIIIa)、(IXa)或(Xa)



17. 一种或多种根据权利要求3至16的任一项所述的官能化共轭二烯在弹性体共聚物的制造中的应用。

18. 根据权利要求17所述的应用, 其中所述弹性体共聚物, 除了由选自化学式(IIIa)、

(IIIb)、(IIIc)的化合物的一种或多种官能化共轭二烯衍生的一种或多种单元以外,还包含由一种或多种共轭二烯单体衍生的单元。

19. 根据权利要求18所述的应用,其中所述共轭二烯单体选自1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、和4,5-二乙基-1,3-辛二烯。

20. 根据权利要求17至19任一项所述的应用,其中所述弹性体共聚物的制造是通过阴离子聚合或者通过配位聚合。

21. 根据权利要求17至19中任一项所述的应用,其中所述弹性体共聚物还包含由一种或多种乙烯基芳香族单体衍生的单元。

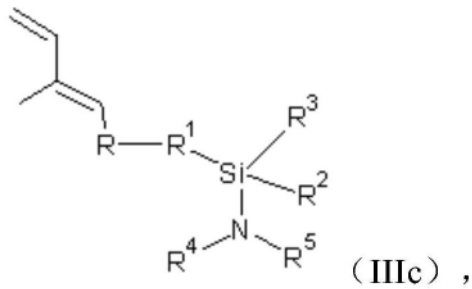
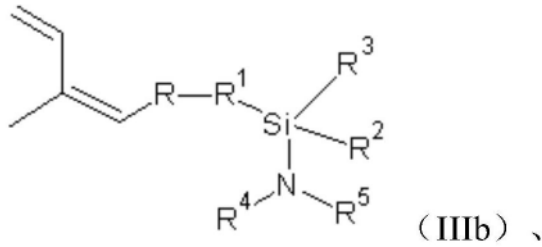
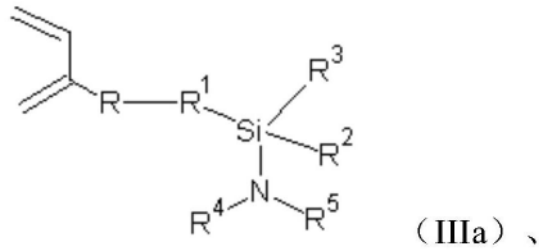
22. 根据权利要求21所述的应用,其中所述乙烯基芳香族单体选自苯乙烯、1-乙烯基萘、3-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、3-甲基-5-正己基苯乙烯、4-苯基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、3,5-二苯基苯乙烯、2,3,4,5-四乙基苯乙烯、3-乙基-1-乙烯基萘、6-异丙基-1-乙烯基萘、6-环己基-1-乙烯基萘、7-十二烷基-2-乙烯基萘、和 α -甲基苯乙烯。

23. 根据权利要求17至19中任一项所述的应用,其中由选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的一种或多种官能化共轭二烯衍生的单元的量,基于所述弹性体共聚物的重量,是在0.05至5wt.%的范围内。

24. 根据权利要求23所述的应用,其中由选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的一种或多种官能化共轭二烯衍生的单元的量,基于所述弹性体共聚物的重量,在0.2至1.5wt.%的范围内。

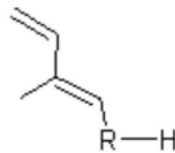
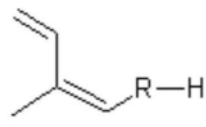
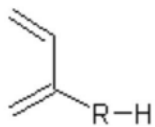
25. 根据权利要求24所述的应用,其中由选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的一种或多种官能化共轭二烯衍生的单元的量,基于所述弹性体共聚物的重量,在0.6至1.0wt.%的范围内。

26. 选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的官能化共轭二烯的碱金属盐衍生物作为用于一种或多种共轭二烯单体,任选地一种或多种乙烯基芳香族单体,及任选地选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的一种或多种官能化共轭二烯的阴离子共聚合的引发剂的应用,



其中

-R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团,并且用以得到化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的官能化共轭二烯的,选自化学式(Ia)、(Ib)、(Ic)的化合物的起始共轭二烯



具有至少个10个碳原子,

-R¹选自

(i) 单键,

(ii) 氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸中的一个或多个,及

(iii) 有机亚基团,任选地含有选自氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸的一个或多个;

-R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸是相同或不同的,并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基;并且

i) R⁴和R⁵是相同或不同的,并且R⁴和R⁵各自独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基;或者

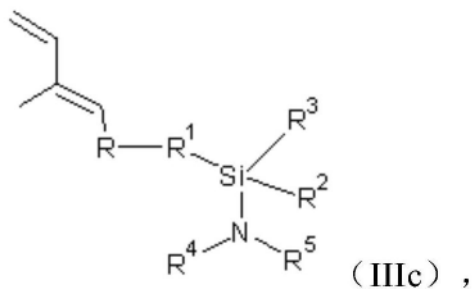
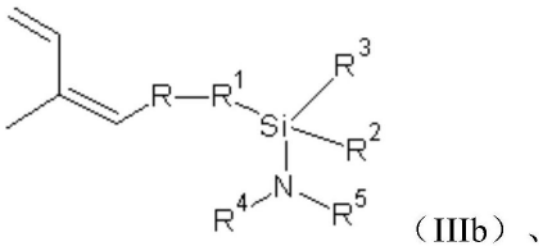
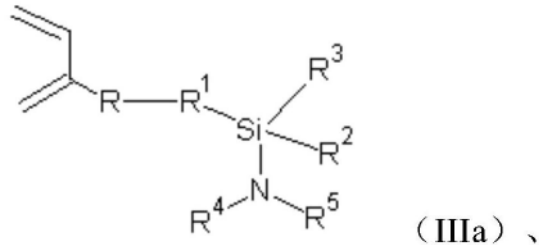
ii) R⁴和R⁵彼此结合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环。

27. 一种用于制造包含偶联的共聚物和末端改性共聚物的共聚物组分的方法,所述方

法包括以下步骤：

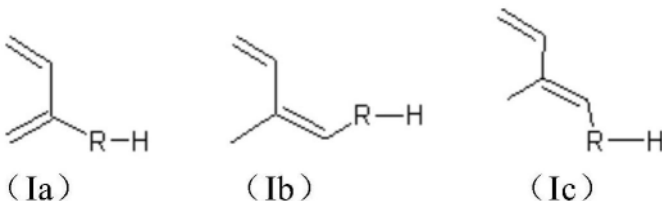
(1) 提供引发剂组分；

(2) 使包含 (i) 选自化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的化合物的一种或多种官能化共轭二烯；(ii) 一种或多种共轭二烯单体；及 (iii) 任选地一种或多种乙烯基芳香族单体的单体组分，与上述引发剂组分接触以引发阴离子共聚合；



其中

-R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团，并且用以得到化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的官能化共轭二烯的，选自化学式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 的化合物的起始共轭二烯



具有至少个10个碳原子，

-R¹选自

(i) 单键，

(ii) 氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸中的一个或多个，及

(iii) 有机亚基团，任选地含有选自氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸的一个或多个；

-R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸是相同或不同的，并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基；并且

i) R^4 和 R^5 是相同或不同的,并且 R^4 和 R^5 各自独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基;或者

ii) R^4 和 R^5 彼此结合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环,

(3) 继续共聚合,以形成共聚物;

(4) 任选地,在一种或多种官能化单体的存在下继续所述共聚物的共聚合,以形成官能化共聚物;

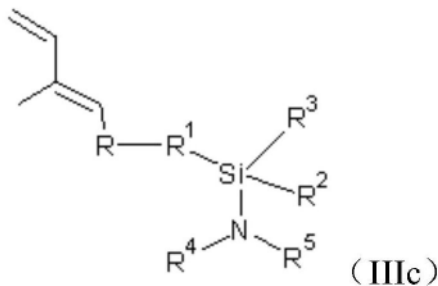
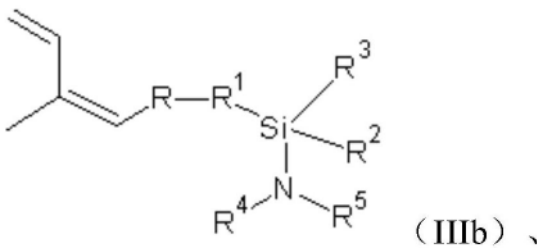
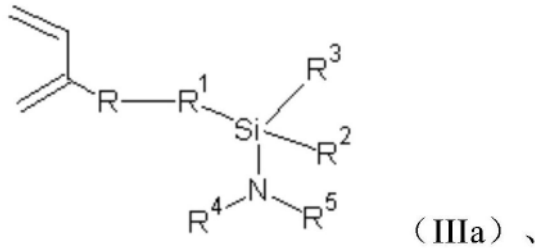
(5) 用一种或多种偶联剂使步骤(3)的所述共聚物或步骤(4)的所述官能化共聚物的部分发生偶联,以形成偶联的共聚物;以及

(6) 用一种或多种末端改性剂对步骤(3)的共聚物或步骤(4)的官能化共聚物的部分进行末端改性,以形成末端改性共聚物。

28. 如权利要求27所述的方法,其中所述引发剂组分包含选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的一种或多种官能化共轭二烯的一种或多种碱金属盐衍生物,其中所述碱金属选自锂、钠和钾。

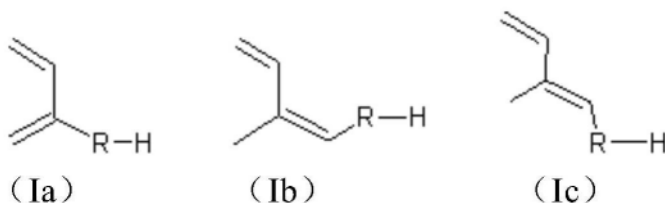
29. 一种用于制造弹性体共聚物的方法,包括使

(i) 选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的一种或多种官能化共轭二烯



其中

-R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团,并且用以得到化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的官能化共轭二烯的,选自化学式(Ia)、(Ib)、(Ic)的化合物的起始共轭二烯



具有至少个10个碳原子，

-R¹选自

(i) 单键，

(ii) 氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸中的一个或多个，及

(iii) 有机亚基团，任选地含有选自氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸的一个或多个；

-R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸是相同或不同的，并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基；并且

i) R⁴和R⁵是相同或不同的，并且R⁴和R⁵各自独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基；或者

ii) R⁴和R⁵彼此结合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环，

(ii) 一种或多种共轭二烯单体，和

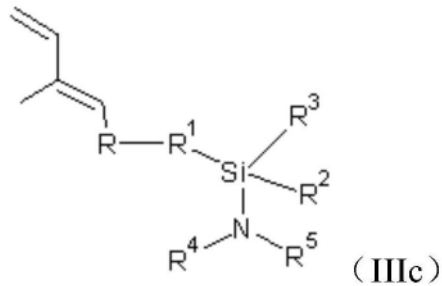
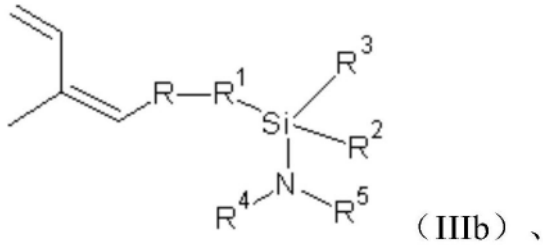
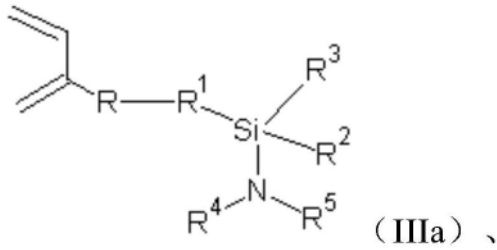
(iii) 任选地一种或多种乙烯基芳香族单体

经历阴离子聚合条件。

30. 根据权利要求29所述的用于制造弹性体共聚物的方法，其中所述阴离子聚合条件包括引发与所述化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的一种或多种官能化共轭二烯的碱金属盐衍生物的聚合，其中所述碱金属是选自锂、钠和钾。

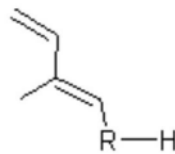
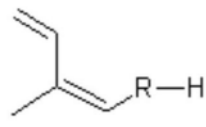
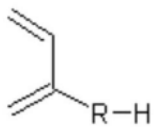
31. 一种用于制造弹性体共聚物的方法，包括使

(i) 选自化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的化合物的组群的一种或多种官能化共轭二烯



其中

-R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团,并且用以得到化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的官能化共轭二烯的,选自化学式(Ia)、(Ib)、(Ic)的化合物的起始共轭二烯



具有至少个10个碳原子,

-R¹选自

(i) 单键,

(ii) 氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸中的一个或多个,及

(iii) 有机亚基团,任选地含有选自氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸的一个或多个;

-R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸是相同或不同的,并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基;并且

i) R⁴和R⁵是相同或不同的,并且R⁴和R⁵各自独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基;或者

ii) R⁴和R⁵彼此结合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环,

及(ii)一种或多种共轭二烯单体

经历齐格勒-纳塔聚合条件。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中所述齐格勒-纳塔聚合条件包括催化剂系统,所述催化剂系统包含(1)金属氯化物和(2)助催化剂。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述金属氯化物(1)是选自Ni、Co、Ti、Nd、V、Zr和Fe中的一个或多个的氯化物,并且所述助催化剂(2)是选自铝和镁烷基化合物中的一种或多种。

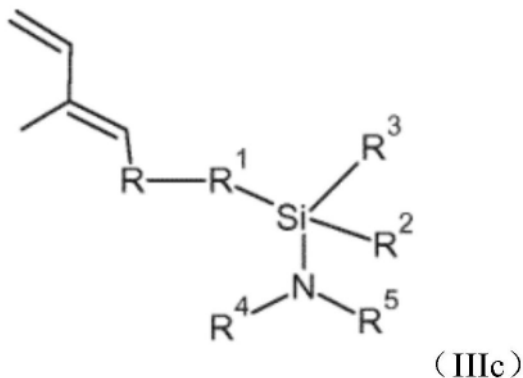
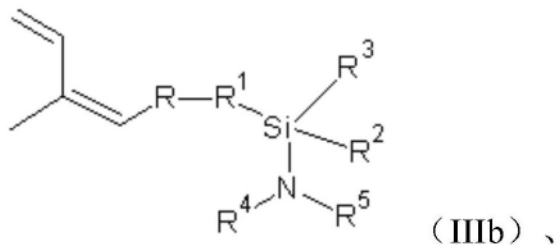
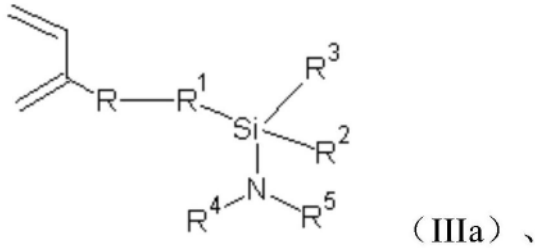
34. 根据权利要求31所述的方法,其中所述齐格勒-纳塔聚合条件包括催化剂系统,所述催化剂系统包括(1)非卤化物金属化合物、(2)助催化剂和(3)卤化物供体化合物。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中所述非卤化物金属化合物(1)是一种或多种Nd化合物。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中所述Nd化合物是选自钕羧酸盐、钕醇化物、钕磷酸盐、钕膦酸盐、钕烯丙基化合物、钕环戊二烯基配合物、酰胺钕、和乙酰丙酮钕。

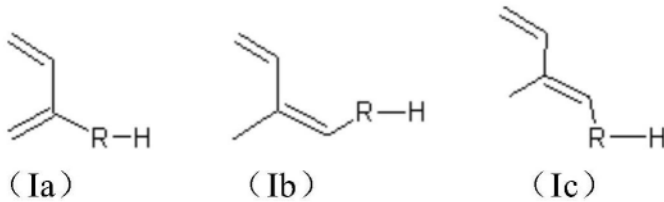
37. 一种包含重复单元的弹性体共聚物,所述重复单元由以下衍生得到

(A) 基于该弹性体共聚物的重量0.05wt.%至5wt.%的选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的一种或多种官能化共轭二烯



其中

-R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团,并且用以得到化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的官能化共轭二烯的,选自化学式(Ia)、(Ib)、(Ic)的化合物的起始共轭二烯



具有至少个10个碳原子，

-R¹选自

(i) 单键，

(ii) 氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸中的一个或多个，及

(iii) 有机亚基团，任选地含有选自氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸的一个或多个；

-R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸是相同或不同的，并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基；并且

i) R⁴和R⁵是相同或不同的，并且R⁴和R⁵各自独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基；或者

ii) R⁴和R⁵彼此结合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环；

(B) 基于所述弹性体共聚物的重量45wt.%至99.95wt.%的一种或多种共轭二烯单体；

(C) 基于所述弹性体共聚物的重量0wt.%至50wt.%的一种或多种乙烯基芳香族单体。

38. 根据权利要求37所述的弹性体共聚物，其中，基于该共聚物的重量，(B) 共轭二烯单体的量为50至92wt.%。

39. 根据权利要求37所述的弹性体共聚物，其中基于该共聚物的重量，(B) 共轭二烯单体的量为65至80wt.%。

40. 根据权利要求37至权利要求39任一项所述的弹性体共聚物，其中所述乙烯基芳香族单体选自苯乙烯、1-乙烯基萘、3-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、3-甲基-5-正己基苯乙烯、4-苯基苯乙烯、2-乙基-4-苄基-苯乙烯、3,5-二苯基苯乙烯、2,3,4,5-四乙基苯乙烯、3-乙基-1-乙烯基萘、6-异丙基-1-乙烯基萘、6-环己基-1-乙烯基萘、7-十二烷基-2-乙烯基萘、和 α -甲基苯乙烯。

41. 根据权利要求37至39中任一项所述的弹性体共聚物，其中，基于所述共聚物的重量，(C) 乙烯基芳香族单体的量为8至45wt.%。

42. 根据权利要求40所述的弹性体共聚物，其中，基于所述共聚物的重量，(C) 乙烯基芳香族单体的量为20至35wt.%。

43. 根据权利要求37所述的弹性体共聚物，基于所述共聚物的重量，包括小于1wt.%的(C) 乙烯基芳香族单体其中(B) 共轭二烯单体的量为95至99.95wt.%。

44. 根据权利要求43所述的弹性体共聚物，其中不含(C) 乙烯基芳香族单体。

45. 根据权利要求43或44所述的弹性体共聚物，其中(B) 共轭二烯单体的量为99.0至99.4wt.%。

46. 根据权利要求37至39中任一项所述的弹性体共聚物，其中所述共轭二烯单体选自1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、2,3-二

甲基-1,3-戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、和4,5-二乙基-1,3-辛二烯。

47. 根据权利要求37至39中任一项所述的弹性体共聚物,其中所述共聚物包括具有直链结构的单元。

48. 根据权利要求37至39中任一项所述的弹性体共聚物,其中所述共聚物包含具有支化结构的单元。

49. 根据权利要求37至39中任一项所述的弹性体共聚物,其中所述共聚物包含具有星形结构的单元,并且是通过金属封端活性直链共聚物与一种或多种偶联剂在阴离子聚合条件下发生反应而产生。

50. 根据权利要求49所述的弹性体共聚物,其中(a)

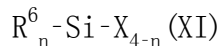
(I) 所述偶联剂是锡卤化物偶联剂,或者

(II) 所述偶联剂是硅卤化物偶联剂

并且/或者其中(b)基于所述共聚物的重量,具有星形结构的单元的分数的分数是在0和75%之间。

51. 根据权利要求50所述的弹性体共聚物,其中所述锡卤化物偶联剂是四氯化锡;并且/或者

其中所述硅卤化物偶联剂选自四氯化硅、四溴化硅、四氟化硅、四碘化硅、六氯二硅烷、六溴二硅烷、六氟二硅烷、六碘二硅烷、八氯三硅烷、八溴三硅烷、八氟三硅烷、八碘三硅烷、六氯二硅氧烷、2,2,4,4,6,6-六氯-2,4,6-三硅庚烷-1,2,3,4,5,6-六[2-(甲基二氯硅基)乙基]苯、和通式(XI)的烷基硅卤化物



其中 R^6 是具有1至20个碳原子的一价脂肪族烃基或者具有6至18个碳原子的一价芳香族烃基;n为0至2的整数;并且X可以是氯、溴、氟、或碘原子。

52. 一种用于制造橡胶的方法,包括在一种或多种硫化剂的存在下使根据权利要求37至51中任一项所述的弹性体共聚物发生硫化。

53. 一种橡胶,所述橡胶可根据权利要求52所述的方法而获得。

54. 一种橡胶组合物,包含橡胶组分,所述橡胶组分包含根据权利要求53所述的橡胶。

55. 根据权利要求54所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物还包含一种或多种填料。

56. 根据权利要求55所述的橡胶组合物,其中所述填料选自二氧化硅、炭黑和其组合物。

57. 根据权利要求55所述的橡胶组合物,其中,所述填料的量相对于100质量份的橡胶组分为10至150质量份。

58. 根据权利要求57所述的橡胶组合物,其中填料的量相对于100质量份的橡胶组分为30至130质量份。

59. 根据权利要求54至权利要求58任一项所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组分还包含一种或多种其他橡胶聚合物。

60. 根据权利要求59所述的橡胶组合物,其中所述其他橡胶聚合物选自由天然橡胶、合成异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯- α -烯烃共聚物橡胶、乙烯- α -烯烃-二烯共聚物橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶、氯丁橡胶、和卤化丁基橡胶所组成的群组。

61. 一种包括权利要求59所述的橡胶组合物的轮胎部件。
62. 如权利要求61所述的轮胎部件,其中所述轮胎部件是轮胎胎面。
63. 一种轮胎,包括权利要求61或62所述的轮胎部件。

氨基硅烷基官能化共轭二烯、其制备及在橡胶制造中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及氨基硅烷基官能化共轭二烯、它们的制备以及它们在橡胶制造中的应用。此外,本发明涉及橡胶和橡胶组合物以及由它们所制造的轮胎。

背景技术

[0002] 已知有种类广泛的共轭二烯单体可用于合成橡胶的制造。然而,在本技术领域中,对于可用于有利的聚合工艺或者给由这种共轭二烯单体制造的橡胶赋予有利性能的其他共轭二烯单体存在需求。

[0003] 现有技术状态

[0004] P.P.Choudhury和M.E.Welker (Molecules, 2015年, 20期, 16892-16907页) 报告了采用格氏化学(Grignard chemistry)方法的2-硅取代1,3-二烯的制备。作者还报告了在一锅复分解反应/狄尔斯-阿尔德反应中以区域选择性和非对映选择性方式使用2-硅取代1,3-二烯。

[0005] EP 3159346 A1揭示了氨基硅烷官能化二烯化合物,这些化合物可用作共轭二烯单体的聚合中的改性单体,任选地连同芳香族乙烯基单体,从而制造聚合物(具体地弹性体聚合物),这些聚合物可以使用于橡胶制品(如轮胎)。

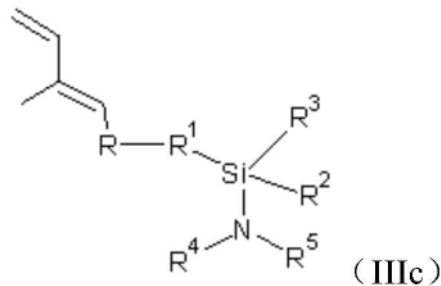
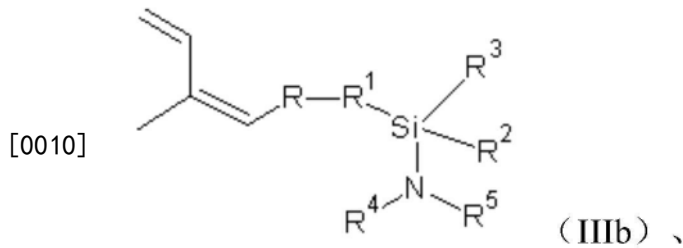
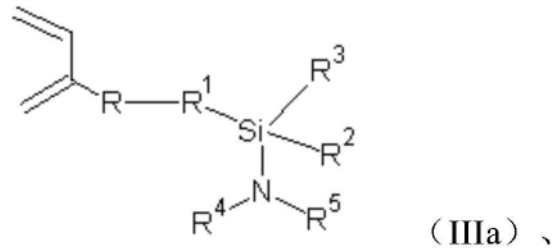
[0006] WO 2016/162473 A1和WO 2016/162528 A1公开了氨基硅烷基官能化苯乙烯及它们的制备方法、以及苯乙烯衍生物在其共聚物的制备中的使用。

[0007] EP 3064546A1揭示了乙烯基硅烷在橡胶制造中的使用。EP 2857446A1揭示了由共轭二烯、单体单元 V^1-S^1 、和单体单元 V^2-A^2 得到的共轭二烯聚合物,其中 V^1 和 V^2 各自代表含有可聚合碳-碳双键的烃基, S^1 代表经取代的硅烷基,并且 A^2 是氨基或含氮杂环基。

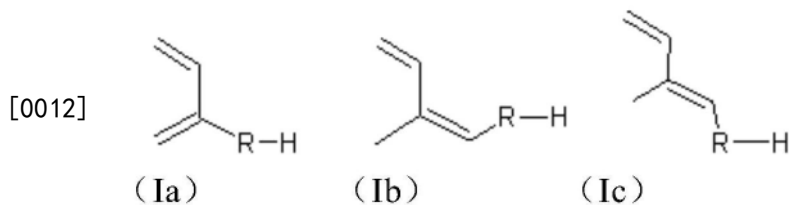
发明内容

[0008] 因此,本发明的目的是提供用于制造合成橡胶的共轭二烯单体。这些共轭二烯单体应当是基于可易于得到的起始原料,并且应当可经由简单的合成路线而得到。此外,这些共轭二烯单体应当是普遍适用的,即适用于多种不同的聚合过程,并且应当给橡胶、橡胶组合物及由它们所制造的轮胎赋予有利的性能。

[0009] 现在根据本发明已出人意料地发现,此目的通过使用具有氨基硅烷基官能化的特定共轭二烯而得以解决。本发明的官能化共轭二烯是选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物



[0011] 其中,R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团,并且衍生得到化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的官能化共轭二烯的选自化学式(Ia)、(Ib)、(Ic)的化合物的起始共轭二烯



[0013] 具有至少10个碳原子;

[0014] R¹是选自

[0015] (i) 单键,

[0016] (i) 氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸中的一个或多个,

[0017] 及(iii) 任选地含有选自氧原子、硫原子、基团NR⁶和基团SiR⁷R⁸的一个或多个的有机亚基团;

[0018] R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸可以是相同或不同的并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基;并且

[0019] (i) R⁴和R⁵可以是相同或不同的并且R⁴和R⁵各自独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基;或者

[0020] (ii) R⁴和R⁵彼此结合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环。

[0021] 本发明的官能化共轭二烯,当使用于例如溶液苯乙烯丁二烯橡胶(S-SBR)和齐格勒-纳塔催化的(例如钕)丁二烯橡胶(Nd-BR)的制造时,增加聚合物与填料的相互作用并因

此提高填料在聚合物基体中的分散,从而有助于改善轮胎胎面混炼胶的动态和机械性能。

[0022] 在第一方面,本发明涉及用于制备官能化共轭二烯的方法。

[0023] 在第二方面,本发明涉及该官能化共轭二烯。

[0024] 在第三方面,本发明涉及官能化共轭二烯在弹性体共聚物的制造中的使用。

[0025] 在第四方面,本发明涉及一种用于制造包含偶联共聚物和末端改性共聚物的共聚物组分的工艺。

[0026] 在第五方面,本发明涉及用于制造弹性体共聚物的工艺,该工艺包括阴离子聚合条件。

[0027] 在第六方面,本发明涉及一种用于制造弹性体共聚物的工艺,该工艺包括齐格勒-纳塔聚合条件。

[0028] 在第七方面,本发明涉及一种弹性体共聚物。

[0029] 在第八方面,本发明涉及一种用于制造橡胶的方法。

[0030] 在第九方面,本发明涉及一种橡胶。

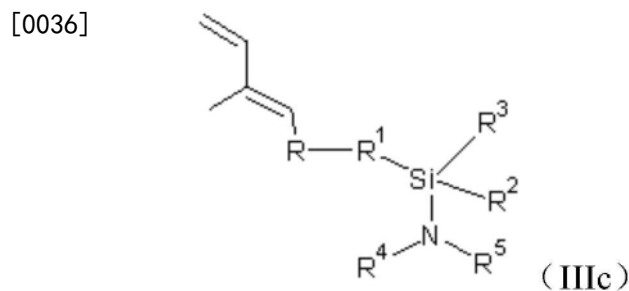
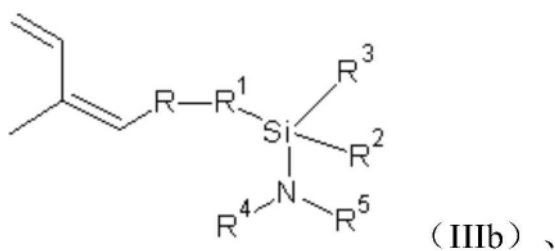
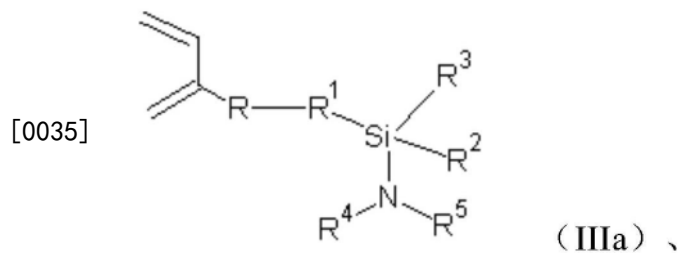
[0031] 在第十方面,本发明涉及一种橡胶组合物。

[0032] 在第十一方面,本发明涉及一种轮胎部件。

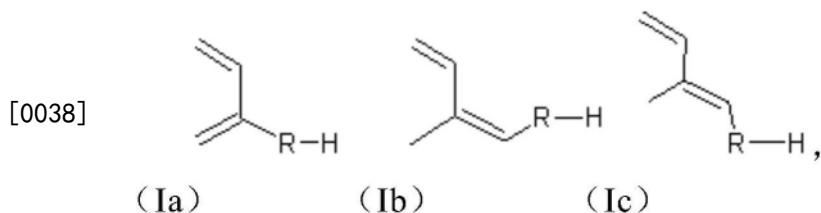
[0033] 最后,在第十二方面,本发明涉及一种轮胎。

具体实施方式

[0034] 在第一方面的第一实施方案中,本发明涉及一种用于制备选自化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的化合物的官能化共轭二烯的方法



[0037] 其中R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团,并且选自化学式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 的化合物的组群的起始共轭二烯



[0039] (由这些化合物得到化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的官能化共轭二烯) 具有至少 10 个碳原子,

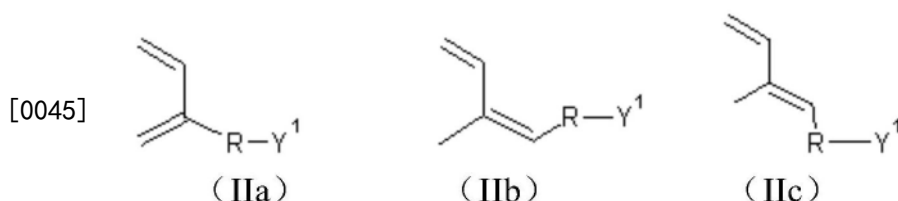
[0040] R^1 是选自 (i) 单键, (ii) 氧原子、硫原子、基团 NR^6 和基团 SiR^7R^8 中的一个或多个, 及 (iii) 任选地含有选自氧原子、硫原子、基团 NR^6 和基团 SiR^7R^8 的一个或多个的有机亚基团;

[0041] R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 可以是相同或不同的并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基; 并且

[0042] (i) R^4 和 R^5 可以是相同或不同的并且各 R^4 和 R^5 独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基; 或者

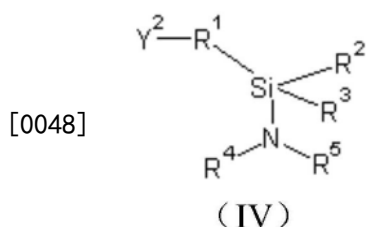
[0043] (ii) R^4 和 R^5 彼此接合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环。

[0044] 该方法包括在格氏 (Grignard) 条件下使选自化学式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 的化合物的组群的共轭二烯卤化物



[0046] 其中 Y^1 选自氟、氯、溴和碘原子 (并且 Y^1 优选地是氯原子)

[0047] 与化学式 (IV) 的化合物发生反应

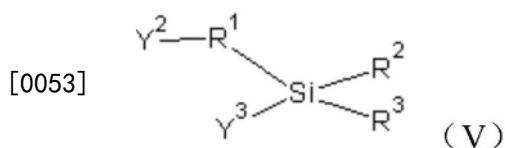


[0049] 其中 Y^2 选自氟、氯、溴和碘原子。

[0050] 在第一方面的第二实施方案中, 本发明涉及一种用于制备选自化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的化合物的组群的官能化共轭二烯的方法, 该方法包括

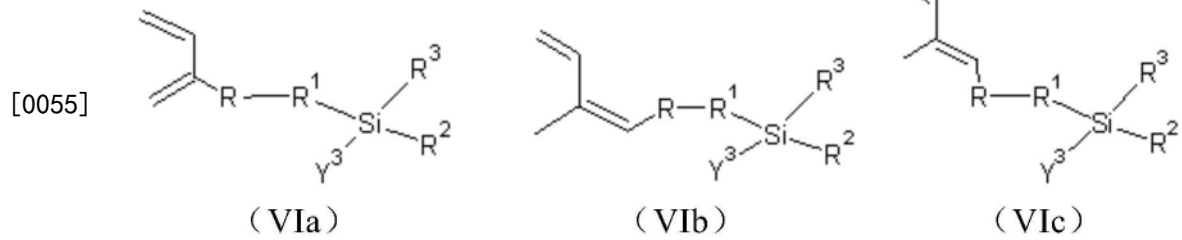
[0051] (A) 在格氏条件下, 使选自化学式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 的化合物的组群的共轭二烯卤化物

[0052] 与化学式 (V) 的化合物发生反应



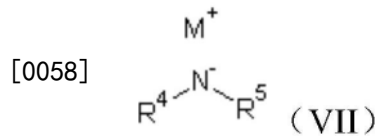
[0054] 其中 Y^2 和 Y^3 独立地选自氟、氯、溴和碘原子, 并且优选地 Y^2 和 Y^3 各自是氯原子, 以形

成化学式 (VIa)、(VIb)、(VIc) 的化合物



[0056] 以及

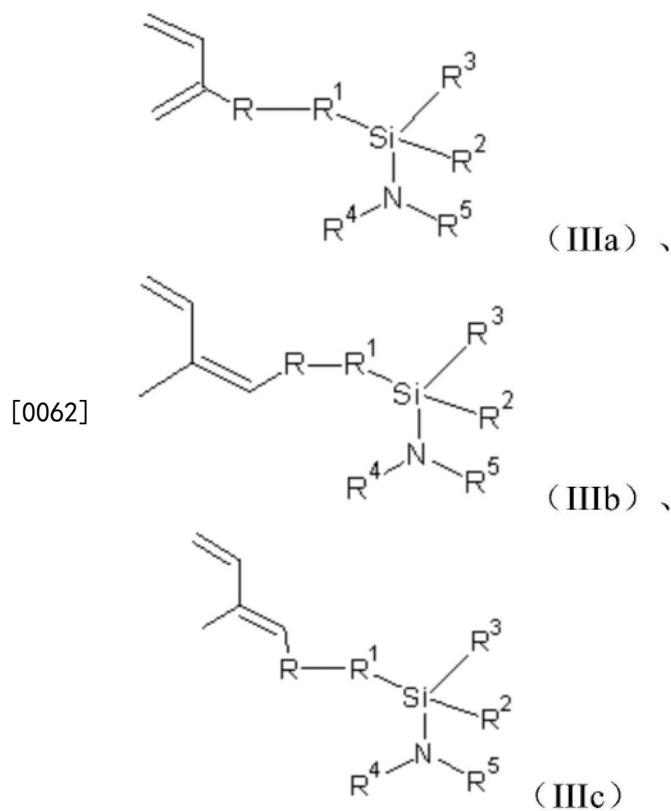
[0057] (B) 使化学式 (VIa)、(VIb)、(VIc) 的化合物与化学式 (VII) 的酰胺发生反应



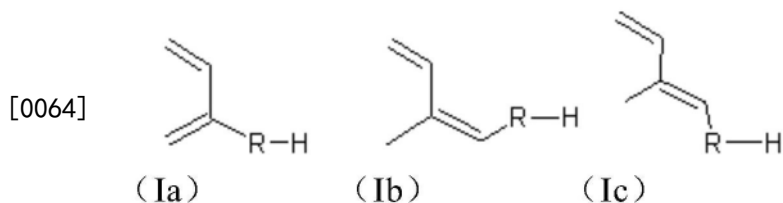
[0059] 其中M是选自锂、钠和钾的碱金属,并且M优选地是钠。

[0060] 化学式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 的共轭二烯卤化物中间体的制备 (其中Y¹是氯原子) 可使用氯化剂 (包括三氯异氰尿酸、二氯异氰尿酸、二氯异氰尿酸的碱金属盐、或它们的混合物) 进行。PCT/EP 2018/070768中给出了关于此共轭二烯卤化物中间体的合成的进一步细节。

[0061] 本发明的第二方面的官能化共轭二烯选自化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的化合物



[0063] 其中,R是任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机亚基团,并且选自化学式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 的化合物的组群的起始共轭二烯



[0065] (由这些化合物衍生得到化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的官能化共轭二烯)具有至少10个碳原子,

[0066] R^1 是选自(i)单键,(ii)氧原子、硫原子、基团 NR^6 和基团 SiR^7R^8 中的一个或多个,及(iii)任选地含有选自氧原子、硫原子、基团 NR^6 和基团 SiR^7R^8 中的一个或多个的有机亚基团;

[0067] R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 可以是相同或不同的并且代表任选地含有选自氧原子、硫原子、氮原子和硅原子的一个或多个杂原子的有机基;并且

[0068] (i) R^4 和 R^5 可以是相同或不同的并且各 R^4 和 R^5 独立地代表任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子一个或多个杂原子的有机基;或者

[0069] (ii) R^4 和 R^5 彼此接合而形成含有氮原子和至少一个碳原子以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的杂环。

[0070] 在本发明的描述中,有机基是任何有机取代基,该取代基(不论官能类型如何)具有在碳原子处的一个自由价。优选地,有机基含有1至10个碳原子,及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子,或者含有6至10个碳原子的芳基、杂芳基或芳烷基,以及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子。

[0071] 另外,有机亚基团是任何有机取代基,该取代基(不论官能类型如何)具有在一个碳原子处的两个自由价、在两个碳原子的每个碳原子处的一个自由价。

[0072] 优选地,本发明的官能化共轭二烯的 R^1 是(i)单键。

[0073] 优选地, R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 可以是相同或不同的并且代表含有1至10个碳原子及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的有机基,或者含有6至10个碳原子及任选地选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子的芳基、杂芳基或芳烷基。

[0074] 进一步优选的是, R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 和 R^8 是相同或不同的并且代表直链或支链的饱和或不饱和烃基(优选地含有1至10个碳原子)。进一步优选地, R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 和 R^8 是相同或不同的并且代表直链或支链的烷基、芳基或烷芳基;更优选地, R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 和 R^8 是相同或不同的并且代表 CH_3 或 C_6H_5 ,具体地 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 和 R^8 均代表 CH_3 。

[0075] 根据本发明, R^4 和 R^5 各自是至少具有结合到氮原子的碳原子的基团,即基团 R^4 和 R^5 不经由可任选存在于 R^4 或 R^5 中的任何杂原子而结合到氮原子。

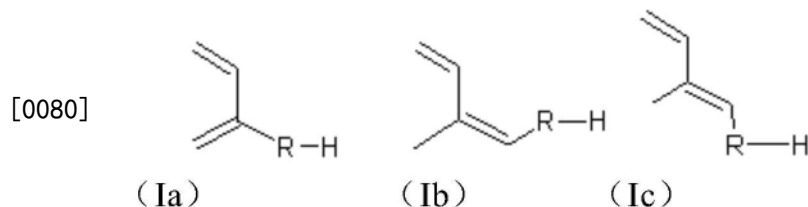
[0076] 在实施方案(i)中, R^4 和 R^5 可以是相同或不同的并且各 R^4 和 R^5 独立地代表含有1至10个碳原子的直链、支链或环状的烃基,该烃基任选地含有选自硅原子、氧原子和氮原子的至少一个杂原子;该烃基是饱和或不饱和的。

[0077] 优选地,(i) R^4 和 R^5 是相同或不同的并且各 R^4 和 R^5 独立地代表含有1至10个碳原子的直链、支链或环状的饱和或不饱和烷基,该烷基任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子;或者(ii) R^4 和 R^5 是相同或不同的并且各 R^4 和 R^5 独立地代表

含有6至10个碳原子的芳基或芳烷基,该烷基任选地含有选自硅原子、氧原子、硫原子和氮原子的一个或多个杂原子。

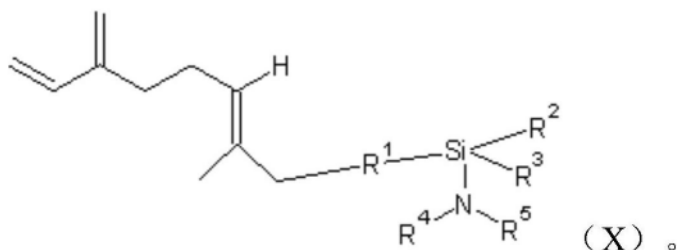
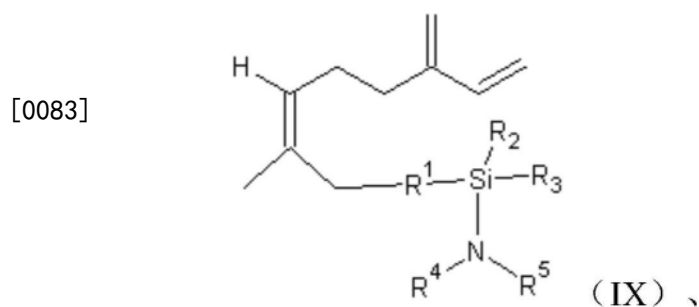
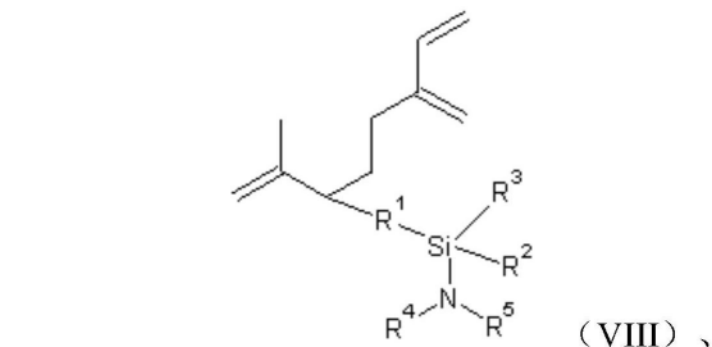
[0078] 优选的是, R^4 和 R^5 是相同的并且代表直链、支链或环状的饱和或不饱和烷基。更优选地, R^4 和 R^5 是相同的并且代表 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 或 CH_3 。最优选地, R^4 和 R^5 是相同的并且代表 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。

[0079] 选自化学式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 的化合物的组群的共轭二烯

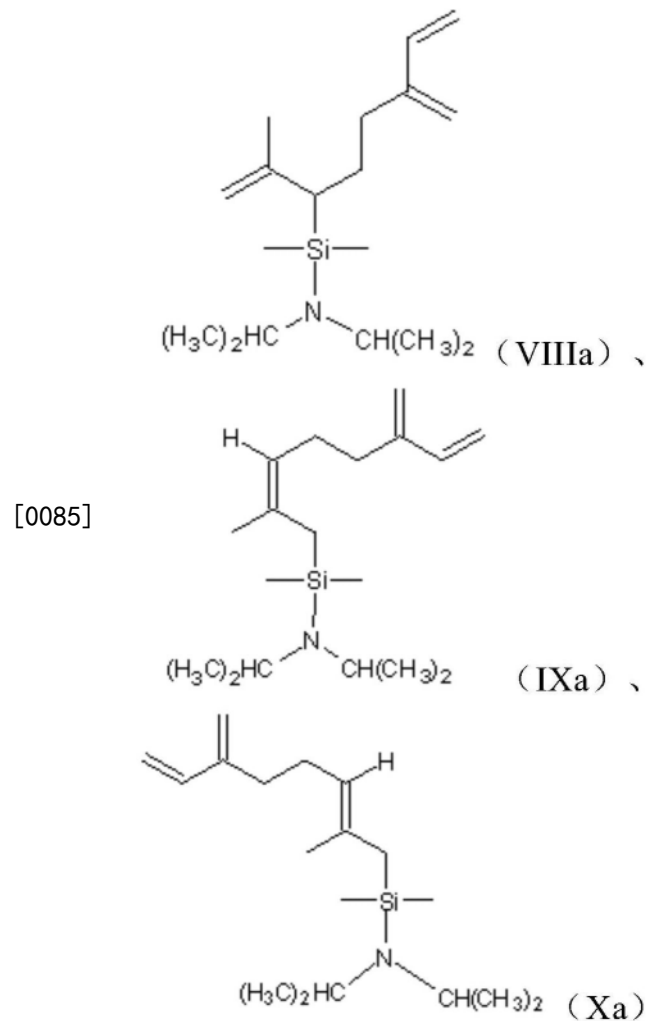


[0081] (由这些化合物得到化学式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 的官能化共轭二烯) 具有至少10个碳原子。优选地, R是直链或支链的饱和或不饱和亚烃基 (hydrocarbylene) 偏烃基 (hydrocarbylidene)、或次烃基 (hydrocarbylidyne); 更优选地, R是支链的不饱和亚烃基; 最优选地, 化学式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 的共轭二烯是选自萜烯类和4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯。甚至更优选地, 该萜烯是选自香叶烯和罗勒烯, 最优选地该萜烯是选自 α -香叶烯和 β -香叶烯的香叶烯。

[0082] 在所有方面, 根据本发明的官能化共轭二烯最优选地是化学式 (VIII)、(IX) 或 (X) 的香叶烯衍生物



[0084] 具体地, 该香叶烯衍生物具有化学式 (VIIIa)、(IXa) 或 (Xa)



[0086] 在第三方面,本发明涉及一种或多种第二方面的官能化共轭二烯在弹性体共聚物制造中的使用。该弹性体共聚物优选地,除了由选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群一种或多种官能化共轭二烯所得到的一种或多种单元以外,还包含由一种或多种共轭二烯单体得到的单元。

[0087] 在根据本发明第三方面的弹性体共聚物的制造中所使用的共轭二烯单体优选地是选自1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、和4,5-二乙基-1,3-辛二烯。更优选地,该共轭二烯单体是选自1,3-丁二烯和异戊二烯,具体地该共轭二烯单体是1,3-丁二烯。

[0088] 优选地,根据第三方面的使用是通过(1)阴离子聚合或者通过(2)配位聚合在弹性体共聚物制造中的使用。

[0089] 优选的是,该弹性体共聚物还包含由一种或多种乙烯基芳香族单体得到的单元。该乙烯基芳香族单体优选地是选自苯乙烯、1-乙烯基萘、3-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、3-甲基-5-正己基苯乙烯、4-苯基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、3,5-二苯基苯乙烯、2,3,4,5-四乙基苯乙烯、3-乙基-1-乙烯基萘、6-异丙基-1-乙烯基萘、6-环己基-1-乙烯基萘、7-十二烷基-2-乙烯基萘、和 α -甲基苯乙烯。更优选地,该乙烯基芳香族单体是选自苯乙烯、3-甲基苯乙烯、和 α -甲基苯乙烯。具体地,该乙烯基芳香族单体是苯乙烯。

[0090] 根据本发明,由选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群的一种或多种官能化共轭二烯所得到单元的量优选地是在0.05至5wt.%的范围内(基于弹性体共聚物的重量)、更优选地在0.2至1.5wt.%的范围内、最优选地在0.4至1.2wt.%的范围内,例如在0.6至1.0wt.%的范围内,如约0.8wt.%。

[0091] 根据第三方面的使用可以是将选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群的官能化共轭二烯的碱金属盐衍生物作为用于一种或多种共轭二烯单体,任选地一种或多种乙烯基芳香族单体,并且任选地选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群的一种或多种官能化共轭二烯的阴离子共聚合的引发剂。

[0092] 在第四方面,本发明涉及一种用于包含偶联共聚物和末端改性共聚物的共聚物组分的制造工艺,该工艺包括下列步骤:

[0093] (1) 提供引发剂组分,其中该引发剂组分优选地包含选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群的一种或多种官能化共轭二烯的一种或多种碱金属盐衍生物;

[0094] (2) 使包含(i)选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群的一种或多种官能化共轭二烯,(ii)一种或多种共轭二烯单体及(iii)任选地一种或多种乙烯基芳香族单体的单体组分与引发剂组分接触,以引发阴离子共聚合;

[0095] (3) 继续共聚合而形成共聚物;

[0096] (4) 任选地在一种或多种官能化单体存在下继续该共聚物的共聚合,以形成官能化共聚物;

[0097] (5) 任选地使步骤(3)的共聚物或步骤(4)的官能化共聚物中的一部分与一种或多种偶联剂发生偶联,以形成偶联的共聚物;及

[0098] (6) 任选地用一种或多种末端改性剂对步骤(3)的共聚物或步骤(4)的官能化共聚物中的一部分进行末端改性,以形成末端改性共聚物。

[0099] 在第五方面,本发明涉及一种用于制造弹性体共聚物的方法,包括使(i)选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群的一种或多种官能化共轭二烯,(ii)一种或多种共轭二烯单体,和(iii)任选地一种或多种乙烯基芳香族单体经历阴离子聚合条件。优选地,该阴离子聚合条件包括引发与化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的一种或多种官能化共轭二烯的碱金属盐衍生物的聚合,其中碱金属是选自锂、钠和钾。

[0100] 利用阴离子聚合,可获得具有直链结构或星形结构的共聚物。另外,可用例如二乙烯基苯进行支化。难以预测支化水平,因为难以分离特定的聚合物部分。因此,更合适的是用它们的分散指数(M_w/M_n)来定义通过阴离子聚合所获得的共聚物,该分散指数通常为如下:

[0101] 直链的共聚物:1.01至2.0;

[0102] 偶联的共聚物:1.1至3;和

[0103] 支链的共聚物:1.1至8.0。

[0104] 根据第六方面,本发明涉及一种用于制造弹性体共聚物的方法,包括使(i)选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群的一种或多种官能化共轭二烯,及(ii)一种或多种共轭二烯单体经历齐格勒-纳塔聚合条件。

[0105] 在共轭二烯(如1,3-丁二烯)的配位聚合中,使用齐格勒-纳塔催化剂。典型的催化剂组合物是二元、三元或四元系统。二元系统包括起催化作用的金属氯化物(例如,Ni、Co、

Ti、Nd、V、Ti、Zr或Fe的氯化物)和助催化剂(例如烷基铝或烷基镁化合物)。在三元催化剂系统中,将无卤化物金属前驱体(如钕磷酸盐)与助催化剂(如烷基铝或烷基镁)和卤化物供体结合。将卤化物供体加入到无卤化物催化剂系统中显著地提高催化剂活性及顺式0-1,4或反式-1,4含量。在四元催化剂系统中,除了在三元系统中所使用的组分以外,还使用用于金属盐或者用于卤化物供体的增溶剂。

[0106] 齐格勒-纳塔聚合条件因此优选地包括催化剂系统,该催化剂系统包括(1)金属氯化物和(2)助催化剂。更优选地,金属氯化物(1)是选自Ni、Co、Ti、Nd、V、Ti、Zr和Fe中的一种或多种金属的氯化物,并且助催化剂(2)是选自烷基铝和烷基化合物中的一种或多种。另外,齐格勒-纳塔聚合条件可包括其他单体的存在。

[0107] 可替代地,优选的是齐格勒-纳塔聚合条件包括催化剂系统,该催化剂系统包括(1)非金属卤化物化合物、(2)助催化剂和(3)卤化物供体化合物。非金属卤化物化合物(1)优选地是一种或多种Nd化合物;更优选地Nd化合物是选自钕羧酸盐、钕醇化物、钕磷酸盐、钕膦酸盐、钕烯丙基化合物、钕环戊二烯基配合物、酰胺钕、和乙酰丙酮钕。

[0108] 用于高顺式-聚丁二烯生产的最有效催化剂是基于钕的三元系统,其中使用催化剂前驱体,诸如(1)钕羧酸盐(例如钕(III)叔碳酸盐(NdV)、钕(III)辛酸盐(NdO)、钕(III)异辛酸盐(NdiO)、钕(III)环烷酸盐(NdN);(2)钕醇化物(例如Nd(OBu)₃、Nd(OiPr)₃);(3)钕磷酸盐和钕膦酸盐(例如,钕双(2-乙基己基)磷酸盐(NdP)、双(2-乙基己醇)膦酸盐);(4)钕烯丙基化合物;(5)环戊二烯基钕配合物(例如单环戊二烯基钕二氯化物(CpNdCl₂)、单环戊二烯基二烷基钕(CpNdR₂)、单环戊二烯基二烯丙基钕(CpNd(η₃-C₃H₅)₂)、单环戊二烯基三烯丙基钕(例如,Li[CpNd(η₃-C₃H₅)₃])、二环戊二烯基钕一氯化物(Cp₂NdCl)、二环戊二烯基单烷基钕(Cp₂NdR)、亚硅烷基桥联二环戊二烯基衍生物(例如[R₂Si(Cp)₂]Nd(Cl/R))的盐;(6)酰胺钕(例如Nd(N(SiMe₃)₂)₃);或者(7)乙酰丙酮钕,连同一种或多种助催化剂,如:AlMe₃(TMA)、AlEt₃(TEA)、Al_iBu₃(TIBA)、AlOct₃、甲基铝氧烷(MAO)、四异丁基二铝氧烷(TIBAO)、B(C₆F₅)₃、改性甲基铝氧烷(MMAO)、六异丁基铝氧烷(HIBAO)、二异丁基氢化铝(DIBAH)、MgR₂、AlPr₃、AlBu₃、AlHex₃、AlOct₃、AlDodec₃、AlEt₃、或AlMe₃。

[0109] 卤化物供体的实例是SiCl₄、倍半乙基氯化铝(EASC)、二乙基氯化铝(DEAC)、二甲基氯化铝、丁基氯(BuCl)、二丁基氯化铝、AlBr₃、EtAlCl₂、和Me₃SiCl。

[0110] 根据第六方面制造(即,通过配位聚合)的共聚物优选地具有直链结构或支化结构。该聚合物结构取决于催化剂组合物,并且通常具有如下的(M_w/M_n):

[0111] 直链共聚物:1.5至5.0,

[0112] 支链共聚物:1.5至20.0。

[0113] 根据第七方面,本发明涉及一种包含重复单元的弹性体共聚物,这些重复单元是由下列而得到:

[0114] (A) 0.05wt.%至5wt.% (基于该共聚物的重量)的选自化学式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)的化合物的组群的一种或多种官能化共轭二烯;

[0115] (B) 45wt.%至99.95wt.% (基于该共聚物的重量)的一种或多种共轭二烯单体;

[0116] (C) 0wt.%至50wt.% (基于该共聚物的重量)的一种或多种乙烯基芳香族单体;

[0117] 第七方面的弹性体共聚物中(B)共轭二烯单体的量优选地为50至92wt.% (基于该共聚物的重量),更优选地60至90wt.% (基于该共聚物的重量),具体地65至80wt.% (基于

该共聚物的重量)。

[0118] 该乙烯基芳香族单体,当存在时,优选地是选自苯乙烯、1-乙烯基萘、3-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、3-甲基-5-正己基苯乙烯、4-苯基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、3,5-二苯基苯乙烯、2,3,4,5-四乙基苯乙烯、3-乙基-1-乙烯基萘、6-异丙基-1-乙烯基萘、6-环己基-1-乙烯基萘、7-十二烷基-2-乙烯基萘、和 α -甲基苯乙烯。更优选地,该乙烯基芳香族单体是选自苯乙烯、3-甲基苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。具体地,该乙烯基芳香族单体是苯乙烯。

[0119] 根据本发明第七方面的弹性体共聚物中(C)乙烯基芳香族单体的量优选地为8至45wt.%(基于该共聚物的重量),更优选地为10至40wt.%(基于该共聚物的重量),具体地为20至35wt.%(基于该共聚物的重量)。

[0120] 可替代地,该弹性体共聚物包含小于1wt.%(C)乙烯基芳香族单体(优选地不含(C)乙烯基芳香族单体),并且(B)共轭二烯单体的量为95至99.95wt.%(基于该共聚物的重量),优选地为98至99.6wt.%(基于该共聚物的重量),具体地99.0至99.4wt.%(基于该共聚物的重量)。

[0121] 根据第七方面的弹性体共聚物中的共轭二烯单体优选地是选自1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、和4,5-二乙基-1,3-辛二烯。更优选地,该共轭二烯单体是选自1,3-丁二烯和异戊二烯。该共轭二烯单体具体地是1,3-丁二烯。

[0122] 根据本发明的弹性体共聚物可包含具有直链结构的单元。

[0123] 另外,该共聚物可包含具有支化结构的单元。

[0124] 此外,该弹性体共聚物可包含具有星形结构的单元,并且是通过在阴离子聚合条件下金属封端活性直链共聚物与一种或多种偶联剂的反应而制造。该偶联剂可以是

[0125] (I) 锡卤化物偶联剂(优选地该锡卤化物偶联剂是四氯化锡),或者

[0126] (II) 硅卤化物偶联剂(优选地该硅卤化物偶联剂是选自四氯化硅、四溴化硅、四氟化硅、四碘化硅、六氯二硅烷、六溴二硅烷、六氟二硅烷、六碘二硅烷、八氯三硅烷、八溴三硅烷、八氟三硅烷、八碘三硅烷、六氯二硅氧烷、2,2,4,4,6,6-六氯-2,4,6-三硅庚烷-1,2,3,4,5,6-六[2-(甲基二氯硅基)乙基]苯、和通式(XI)的烷基硅卤化物

[0127] $R_n^6-Si-X_{4-n}$ (XI)

[0128] 其中 R^6 是具有1至20个碳原子的一价脂肪族烷基或者具有6至18个碳原子的一价脂肪族烷基;n为0至2的整数;并且X可以是氯、溴、氟或碘原子),

[0129] 在根据第七方面的弹性体共聚物中,具有星形结构的单元的分数的分数优选地是在0和75%之间(基于该共聚物的重量)。

[0130] 根据第八方面,本发明涉及一种制造橡胶的方法,该方法包括在一种或多种硫化剂的存在下使根据第七方面的弹性体共聚物硫化。

[0131] 根据第九方面,本发明涉及一种可根据第八方面的方法而获得的橡胶。

[0132] 根据第十方面,本发明涉及一种包含(x)橡胶组分的橡胶组合物,该橡胶组分包含根据第九方面的橡胶。优选地,该橡胶组合物还包含(y)一种或多种填料。该填料优选地是选自自由二氧化硅和炭黑所组成的组群。最优选地,该橡胶组合物包含(y)二氧化硅和炭黑两者。

[0133] 在第十方面的优选实施方案中,填料组分(y)在该橡胶组合物中的量为相对于100质量份的橡胶组分(x)(phr)为10至150质量份。优选地,填料组分(y)的量为20至140phr。更优选地,填料组分(y)的量为30至130phr。

[0134] 优选地,根据第十方面的橡胶组合物中的橡胶组分(x)另外地包含一种或多种其他的橡胶聚合物。优选的是,其他的橡胶聚合物是选自天然橡胶、合成异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯- α -烯烃共聚物橡胶、乙烯- α -烯烃-二烯共聚物橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶、氯丁橡胶和卤化丁基橡胶所组成的组群。

[0135] 根据本发明的第十一方面的整体部件包含根据第十方面的橡胶组合物。优选地,该轮胎部件是轮胎胎面。

[0136] 根据本发明第十二方面的轮胎包括第十一方面的整体部件。

[0137] 基于以下的实施例,本发明的优点变得更加显而易见。除非另有说明,所有百分比是基于重量而给出。

[0138] 实施例

[0139] I. 单体的合成: 实施例1a

[0140] 在氩保护气氛中,给容积为1L的配备有磁搅拌器、滴液漏斗及附有气体导入附件和油阀(扎伊采夫垫圈)的回流冷凝器的反应器,加载镁金属(13.2g,0.55mol),接着加入干燥且除氧的四氢呋喃(THF,200mL)和二异丁基氢化铝(DIBALH) [(i-Bu)₂AlH,1mL,5.61mmol]。这是在室温下完成,并且将反应器的内容物搅拌。进行镁的活化直到氢气泡的放出停止。然后,将(N,N-二异丙基氨基)二甲基氯硅烷(96.89g,0.50mol)和剩余部分(300mL)的溶剂加入经活化的镁金属中。将滴液漏斗用氯香叶烯(90.46g,0.53mol)填充。在反应的引发步骤,将8.00mL的氯香叶烯逐滴加入到该混合物中(并且不搅拌反应器内容物)。当观察到反应进程的明显迹象时,以反应器内容物温和沸腾约2小时的速率开始加入剩余量的氯香叶烯。在氯香叶烯的加料完成后,将反应器温度维持在40°C的范围内达1小时,接着冷却至室温。为了中和少量过量的格氏试剂,而加入0.6mL的水。然后,在减压下将溶剂从反应后混合物中蒸发掉,再将1.0L的正己烷加入到反应残留物中。对所得悬浮液进行过滤,将沉淀物用三份的正己烷(各200mL)清洗。然后,在减压下在40°C下从所获得的滤液中蒸发掉溶剂,直到实现恒定的压力。获得146.30g的产物,产率为91%。

[0141] GC-

[0142] MS: 43 (2.85), 59 (13.97), 73 (12.42), 86 (2.46), 100 (4.14), 116 (37.16), 151 (1.84), 158 (100.00), 159 (14.65), 278 (0.64), 293 (0.35)

[0143] II. 官能化橡胶的合成例

[0144] II.1官能化香叶烯在阴离子聚合中的应用

[0145] 为了提供关于根据本发明所制造弹性体的合成和性质的更多细节,在下面的实施例2b、3b和4b中对于具有精确控制的微观结构和宏观结构并且具有官能团的官能化苯乙烯-丁二烯共聚物进行了描述,并且与比较例1b中所描述的非官能化共聚物进行了比较。

[0146] 聚合

[0147] 惰性化步骤:

[0148] 将环己烷(1.2kg)加入到经氮气吹扫的2升反应器中,用1克的1.6M溶解于环己烷的正丁基锂溶液进行处理。将该溶液加热至70°C并剧烈搅拌达10分钟,以执行反应器的清

洗和惰性化。其后,经由排放阀除去溶剂并再次吹扫氮气。

[0149] 实施例1b(比较)

[0150] 将环己烷(820g)加入到充惰性气体的2升反应器中,接着加入苯乙烯(31g)和1,3-丁二烯(117g)。除去来自苯乙烯和1,3-丁二烯的抑制剂。随后,加入四甲基乙二胺(TMEDA, 2.21mmol),以提供苯乙烯单体的无规结合(random incorporation)并提高来自丁二烯获得单元的乙烯基含量。将在反应器内部的溶液加热至60°C并且在整个过程期间连续地搅拌。当达到所需温度时,加入正丁基锂(0.045mmol),以执行残余杂质的淬灭。然后,加入正丁基锂(0.845mmol)以引发聚合过程。该反应是作为等温过程而进行60分钟。此后,将四氯化硅(5.25×10^{-2} mmol)加入到该聚合物溶液中作为偶联剂。进行偶联达5分钟。用氮气吹扫的异丙醇(1mmol)使该反应溶液终止,并且通过加入2-甲基-4,6-双(辛基磺酰基甲基)苯酚(以1.0phr聚合物)而迅速地使其稳定。将该聚合物溶液用异丙醇进行处理,并且发生聚合物的沉淀。将最终产物在真空烘箱中干燥一夜。

[0151] 实施例2b(来自实施例的香叶烯衍生物,作为共单体)

[0152] 将环己烷(820g)加入到充惰性气体的2升反应器中,接着加入苯乙烯(31g)、实施例1a的官能化香叶烯(0.59g)和1,3-丁二烯(117g)。除去来自苯乙烯和1,3-丁二烯的抑制剂。随后,加入2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷(DTHFP, 2.52mmol),以提供苯乙烯单体的无规结合并提高来自丁二烯获得单元的乙烯基含量。将反应器内部的溶液加热至60°C并且在整个过程期间连续地搅拌。当达到所需温度时,加入正丁基锂(0.045mmol),以执行残余杂质的淬灭。然后,加入正丁基锂(0.845mmol)以引发聚合过程。该反应是以等温过程进行达60分钟。此后,将四氯化硅(6.30×10^{-2} mmol)作为偶联剂加入聚合物溶液。进行偶联达5分钟。用经氮气吹扫的异丙醇(1mmol)使反应溶液终止,并通过加入2-甲基-4,6-双(辛基磺酰基甲基)苯酚(以1.0phr聚合物)迅速地使其稳定。将该聚合物溶液用异丙醇进行处理,并且发生聚合物的沉淀。将最终产物在真空烘箱中干燥一夜。

[0153] 实施例3b(来自实施例1a的香叶烯衍生物,用作引发剂组分和共单体)

[0154] 将环己烷(820g)加入到充惰性气体的2升反应器中,接着加入苯乙烯(31g)、实施例1a的官能化香叶烯(0.59g)和1,3-丁二烯(117g)。除去来自苯乙烯和1,3-丁二烯的抑制剂。随后,加入2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷(DTHFP, 3.69mmol)作为苯乙烯无规化剂,并且提高来自丁二烯获得单元的乙烯基含量。将在反应器内部的溶液加热至60°C并且在整个过程期间连续地搅拌。当达到该温度时,将正丁基锂(0.045mmol)加入到反应器中,以执行残余杂质的淬灭。

[0155] 在量管中将正丁基锂(1.23mmol)与实施例1a的官能化香叶烯(0.38g)混合到一起,接触时间约为15分钟,然后加入该混合物以引发聚合过程。该反应是在60分钟内作为等温过程而进行。此后,将四氯化硅(6.30×10^{-2} mmol)加入到该聚合物溶液中作为偶联剂。进行偶联达5分钟。用经氮气吹扫的异丙醇(1mmol)使该反应溶液终止,并且通过加入2-甲基-4,6-双(辛基磺酰基甲基)苯酚的(以1.0phr聚合物)迅速地使其稳定。将该聚合物溶液用异丙醇进行处理,并且发生聚合物的沉淀。将最终产物在真空烘箱中干燥一夜。

[0156] 实施例4b(连续聚合)

[0157] 在分别具有10L(反应器1)、20L(反应器2)和10L(反应器3)容积的一系列的三个连续反应器中制备丁二烯-苯乙烯共聚物,其中各反应器配备有桨式搅拌器。搅拌速度为150

~200rpm并且填充因子是在50%~60%的水平。将己烷、苯乙烯、1,3-丁二烯、1,2-丁二烯(防凝胶形成添加剂)、DTHFP和实施例1a的官能化香叶烯(最后三个反应剂采用溶解于己烷的溶液形式)加入到第一反应器中,其中流量分别为10752.00g/h、398.00g/h、1499.00g/h、19.00g/h、102.00g/h和46.03g/h。正丁基锂的流量(采用溶解于己烷的溶液形式)为107.00g/h,并且实施例1a的官能化香叶烯(采用溶解于己烷的溶液形式)的流量为153.92g/h。在进入反应器之前,将正丁基锂与实施例1a的50/50(重量比)的官能化香叶烯的液流在管式静态混合器中混合到一起,并且接触时间约为15分钟。反应器中的温度是在70°C和85°C之间。为了获得支化橡胶,在反应器3的入口处,在静态混合器入口处,以0.05的SiCl₄/活性正丁基锂比率加入四氯化硅。该偶联反应是在70~85°C下进行。在反应器3的出口处,加入2-甲基-4,6-双(辛基磺酰基甲基)苯酚(以溶解于己烷的溶液形式)作为抗氧化剂(142g/h)。

[0158] 随后将该聚合物溶液转移至汽提器。将蒸馏水(以聚合物溶液总质量加倍的量)以及pH调节剂和皂加入到该聚合物溶液中,并且将汽提器内容物用蒸汽进行处理。进行汽提直到全部量的溶剂已被除去,并且获得橡胶粒。然后,将橡胶粒从汽提器中取出,冷却至室温,在热空气流中研磨和干燥。

[0159] 特性

[0160] 乙烯基含量(%)

[0161] 用600MHz ¹H-NMR,基于BS ISO 21561:2005进行测定。

[0162] 结合苯乙烯含量(%)

[0163] 用600MHz ¹H-NMR,基于BS ISO 21561:2005进行测定。

[0164] 分子量测定

[0165] 经过PSS聚合物标准品公司的多根柱(带保护柱)使用THF作为洗脱剂执行凝胶渗透色谱法并用于样品制备,使用Wyatt Technologies Dawn Heleos II光散射检测器、DAD(PDA)Agilent 1260Infinity UV-VIS检测器和Agilent1260Infinity示差折光检测器而执行多角度激光光散射测量。

[0166] 玻璃化转变温度(°C)

[0167] 基于PN-EN ISO 11357-1:2009进行测定。

[0168] 门尼粘度(ML(1+4)/100°C)

[0169] 基于ASTM D 1646-07,使用大转子,在预热=1分钟、转子运行时间=4分钟、和温度=100°C的条件下进行测定。

[0170] 硫化特性

[0171] 基于ASTM D6204,使用RPA 2000Alpha Technologies橡胶加工分析仪,在运行时间=30分钟和温度=170°C的条件下进行测定。

[0172] 橡胶组合物性能的评价和测量

[0173] 使用在每个实施例中所获得的聚合物制备硫化橡胶混炼胶,并且对以下测试参数进行测量。

[0174] (i) 轮胎预测因子(在60°C下的损耗因子δ、在0°C下的损耗因子δ、在-10°C下的损耗因子δ)

[0175] 将硫化橡胶混炼胶用作测试样品,并且使用动态机械分析仪(DMA 450+MetraviB)

在单剪切模式中在动态应变=2%、频率=10Hz、在-70至70℃的温度范围内、和升温速率2.5K/min的条件下对此参数进行测量。

[0176] (ii) 回弹性

[0177] 基于ISO 4662进行测定。

[0178] 表1示出了为本研究而合成的四个样品的特性结果。

[0179] 表1

实施例	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	乙烯基 含量 [%] ¹	苯乙烯 含量 [%]	%F [%wt.]	MV [1+4]	T _g [°C]
[0180] 1b (比较)	222,300	318,800	1.43	62.1	21.3	0	60.3	-26.1
2b	229,100	316,200	1.38	61.5	21.1	0.39	57.3	-24.4
3b	226,400	319,900	1.41	62.3	21.7	0.65	62.4	-25.2
4b	185,800	329,100	1.77	61.9	21.5	0.62	51.8	-23.4

[0181] ¹基于1,3-丁二烯含量

[0182] 混炼

[0183] 分别使用在实施例2b、3b、4b及实施例1b中获得的橡胶，根据表2中所示的“橡胶组合物的混炼配方”进行混炼。溶液苯乙烯-丁二烯橡胶、填料、和橡胶添加剂的混炼是在班伯里型密炼机(350E Brabender GmbH&Co.公司)中并且在实验室规模双辊混炼机中进行。将该橡胶混炼胶在两个不同阶段加以混合并且终炼是在双辊混炼机中完成。第一阶段是用于在若干步骤中将该聚合物与油、二氧化硅、硅烷偶联剂、6PPD和活化剂加以混合。第二阶段是用于进一步改善二氧化硅的分布连同炭黑的加入，然后让该混炼胶放置24小时。为了使其老化以便终炼，让橡胶混炼胶老化达4小时。在双辊混炼机中进行终混。最后的步骤是用于加入硫化包。然后，使各混炼胶在170℃下硫化达T_{95+1.5}分钟(基于RPA结果)，以获得硫化橡胶。对各硫化橡胶混炼胶的上述硫化特性、轮胎预测因子和回弹性进行了评价和测量。将结果示于表3。

[0184] 表2

组分	Phr
SBR	75
聚丁二烯橡胶 ¹	25
二氧化硅 ²	80
炭黑 ³	10
[0185] 硬脂酸	2
氧化锌	3
填充油 ⁴	37.5
6PPD ⁵	2
双[3-(三乙氧基硅烷基)丙基]四硫化物 ⁶	6.4

	N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 ⁷	1.7
[0186]	1,3-二苯基胍 ⁸	2
	硫	1.5

[0187] ¹Synteca 44, Synthos公司的产品

[0188] ²Zeosil 1165MP, Solvay的产品

[0189] ³ISAF-N234, Cabot公司的产品

[0190] ⁴VivaTec 500, Klaus Dahleke公司的产品

[0191] ⁵VULKANOX 4020/LG, Lanxess公司的产品

[0192] ⁶Si 69, Evonik公司的产品

[0193] ⁷LUVOMAXX TBBS, Lehmann&Voss&Co.公司的产品

[0194] ⁸DENAX, Draslovka公司的产品

[0195] 表3

实施例	回弹性 (23°C), [%]	回弹性 (70°C), [%]	损耗因子 δ (60°C)	损耗因子 δ (0°C)	损耗因子 δ (-10°C)
[0196] 1c (比较)	32.2	54.9	0.192	0.514	0.663
2c	34.8	60.7	0.145	0.646	0.756
3c	37.7	66.1	0.134	0.644	0.788
4c	38.2	67.3	0.143	0.682	0.949

[0197] 从这些结果中显而易见的是在二氧化硅混合物,如基于硫化状态中的性能所判断,根据本发明的SSBR 3b给相应的橡胶组合物3c赋予优于对照SSBR1b和根据本发明的其他SSBR 2b所获得的增强性能。此外,表3中的数据表明在连续聚合中获得的SSBR 4b与对照SSBR 1b和SSBR 2b相比具有更好的增强性能。

[0198] 此外,根据本发明的橡胶组合物3c的轮胎预测因子相对于对照橡胶组合物1c及根据本发明的橡胶组合物2c和4c得到改善(在滚动阻力方面)。此外,根据本发明的橡胶组合物2c的所述轮胎预测因子相对于对照橡胶组合物1c得到改善。此外,根据本发明的橡胶组合物4c的轮胎预测因子相对于对照橡胶组合物1c得到改善;另外,相对于橡胶组合物1c、2c和3c,冰面牵引性能和干燥路面牵引性能得到改善的。

[0199] II.2官能化香叶烯在配位聚合中的应用

[0200] 为了提供关于根据本发明所制造弹性体的合成和性能的更多细节,在下面的实施例6b和8b中对带官能团的官能化丁二烯均聚物进行了描述,并且与比较例5b和7b中所描述的非官能化均聚物进行了比较。表4中列出了这些实施例中所使用起始物的量。下面示出了性能的测量方法和评价方法。

[0201] 聚合(为获得其他信息,也参见以上与通过阴离子聚合所获得聚合物有关的信息)

[0202] 就催化剂组合物和过程而言,参见以下文献:

[0203] 1.Lars Friebe、Oskar Nuyken和Werner Obrecht“对三元Ziegler型催化剂系统

中的钕叔碳酸盐、钕新戊酸盐和钕双(2-乙基己基)磷酸盐关于它们对1,3-丁二烯的聚合的影响的比较”, J. Macromol. Sci. A. (2005年), 42卷, 7期, 839-851页。

[0204] 2. Friebe, L., Nuyken, O., Windisch, H. 和 Obrecht, W. “由钕叔碳酸盐/二异丁基氢化铝/倍半乙基氯化铝引发的1,3-丁二烯的聚合: 关于反应机理的动力学和结论”, Macromol. Chem. Phys. (2002年), 203卷, 8期, 1055-1064页。

[0205] 一般性聚合描述:

[0206] 将20升反应器用干燥的1,3-丁二烯和干燥溶剂(环己烷)及实施例1a的官能化香叶烯加以填充,并加热至60℃。然后,按以下顺序加入催化剂:钕双(2-乙基己基)磷酸盐(NdP)、二异丁基氢化铝(DIBAH)(这两者均是0.1mol/L溶解于环己烷的溶液)。通过加入倍半乙基氯化铝(EASC)(1.0mol/L溶解于环己烷的溶液)而使聚合开始。将反应器内部的溶液加热并且在整个过程期间连续地搅拌。将反应混合物的温度保持在60℃和90℃之间。用经氮气吹扫的异丙醇使反应溶液终止,并且通过加入2-甲基-4,6-双(辛硫甲基)苯酚(以1.0phr聚合物)而迅速地使其稳定。

[0207] 通过常规的回收操作利用溶剂的汽提将聚合物加以回收并且在热空气流中进行干燥。

[0208] 下面的表4中包括反应条件、所使用配方的细节、以及所获得聚合物的特性。

[0209] 表4. 反应条件和所获得聚合物特性(配位聚合),其中 n_M/n_{Nd} 代表单体与钕的摩尔比, n_{Cl}/n_{Nd} 代表氯化物与钕的摩尔比, n_{DIBAH}/n_{Nd} 代表DIBAH与钕的摩尔比,F%代表含量(用聚合物链中官能化香叶烯的重量百分比表示)。

[0210]	反应条件						GPC结果			FTIR结果 [%]			DSC	%F [%wt.] ¹	MV [1+4]
	实施 例	T _{init} [°C]	环己 烷 [g]	1,3- 丁二 烯 [g]	n _M / n _{Nd}	n _{Cl} / n _{Nd}	n _{DIBAH} / n _{Nd}	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	乙 烯 基	1,4- 顺 式	1,4- 反 式		
5b	60	12000	1500	9250	2	6	156.3	292.3	1.87	0.2	97.8	2.0	-105	0	66
6b	60	12000	1500	9250	2	7	148.1	265.1	1.79	0.3	98.0	1.7	-105	0.98	60
7b	60	12000	1500	9250	2	8	119.2	243.2	2.04	0.3	97.6	2.1	-104	0	43
8b	60	12000	1500	9250	2	8	121.7	244.6	2.01	0.2	97.8	2.0	-104	0.96	45

[0211] ¹理论值,来自催化剂的一些信号与来自官能化二烯的信号发生重叠

[0212] 特性(其他信息,也参见上面与通过阴离子聚合所获得聚合物有关的信息)

[0213] 乙烯基含量、顺式-1,4含量、反式-1,4含量(%)

[0214] 利用红外光谱法(Thermo Scientific Nicolet Is10)对丁二烯橡胶的微结构进行了测定。下列峰是用于聚(丁二烯)微结构的定量测定:

[0215] 735cm^{-1} (δ 顺式-R-CH=CR-H), \rightarrow 顺式-1,4, $\epsilon=0.192$),

[0216] 912cm^{-1} (δ R-CH=CH-H), \rightarrow 乙烯基(1,2), $\epsilon=1.0$),

[0217] 965cm^{-1} (δ 反式-R-CH=CR-H), \rightarrow 反式-1,4, $\epsilon=0.769$)。

[0218] 方法描述于:

[0219] 1. M. Kraft, Struktur und Absorptionsspektroskopie der Kunststoffe, VCH, Weinheim 1973年, 第93页; 和

[0220] 2. E. O. Schmalz, W. Kimmer, Z. Anal. Chem. 1961年, 181期, 229页。

[0221] 对硫化橡胶组合物性能的评价和测量(其他信息,也参见上面与通过阴离子聚合

所获得聚合物有关的信息)

[0222] 使用在每个实施例中所获得的聚合物制造硫化橡胶混炼胶,并且对下列测试参数进行测量。

[0223] (i) 轮胎预测因子(在60°C下的损耗因子 δ 、在0°C下的损耗因子 δ 、在-10°C下的损耗因子 δ 、在30°C下的J”)

[0224] 使用硫化橡胶组合物作为测试样品,并且使用动态机械分析仪(DMA 450+MetraviB)在剪切模式中,在拉伸应变=2%、频率=10Hz,在-80°C至80°C的温度范围、和升温速率2.5K/min的条件下对此参数进行了测量。

[0225] (ii) 回弹性

[0226] 基于ISO 4662进行测定

[0227] (iii) 增强因子

[0228] 表示为模量300%与模量100%之间的比率,基于PN-ISO 37:2007使用Zwick/Roel Z005进行测量

[0229] (iv) 二氧化硅分散度

[0230] 基于ISO 1134C、D、E;ASTM D7723,利用disperGRADER Alpha Technologies混炼进行测定

[0231] 混炼(其他信息,也参见上面与通过阴离子聚合所获得聚合物有关的信息)

[0232] 分别使用在实施例6b和8b及比较例5b和7b中获得的橡胶,根据表5中所示的混炼配方进行混炼。法雷尔(Farrel)型密炼机(Mixer法雷尔Farrel BR+1600)中并且在实验室规模双辊混炼机中执行溶液苯乙烯-丁二烯橡胶、填料、和橡胶添加剂的混炼。在三个不同阶段将橡胶混炼胶加以混合,前两个阶段是在密炼机中而第三阶段(终炼)是在双辊混炼机中完成。

[0233] 第一阶段是用于在若干步骤中将橡胶与油、二氧化硅、硅烷偶联剂、6PPD和活化剂加以混合。执行第二阶段以进一步改善二氧化硅的分布连同炭黑的加入,然后使该混炼胶老化达24小时。在双辊混炼机中执行终混。最后的步骤是加入硫化包。然后,使各混炼胶在170°C下硫化达 $T_{95+1.5}$ 分钟(基于RPA结果),以获得硫化橡胶。对各硫化橡胶混炼胶进行了评价,并且对上述的硫化特性、佩恩效应和轮胎预测因子进行了测量。将结果示于表6。

[0234] 表5

组分	phr	混合阶段
SBR ¹	52	1
聚丁二烯橡胶	48	1
二氧化硅 ²	80	1
炭黑 ³	5	2
硬脂酸	2	1
氧化锌	2	1
填充油 ⁴	28	1
6PPD ⁵	2	1
抗氧化剂 ⁶	2	1
蜡 ⁷	2	1
双[3-(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物 ⁸	6.4	1
N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 ⁹	1.6	3
1,3-二苯基胍 ¹⁰	2	3
硫	1.5	3

[0236] ¹Syntion 2150, Synthos R&D的产品, 技术规格: 非官能化橡胶, Mn~202kg/mol, Mw~395kg/mol, Mw/Mn=1.95, 苯乙烯含量21.5%, 乙烯基50.6% (/聚合物), Tg~-25°C,

[0237] ²Zeosil 1165MP, Solvay公司的产品,

[0238] ³ISAF-N234, Cabot公司的产品,

[0239] ⁴VivaTec 500, Klaus Dahleke公司的产品,

[0240] ⁵VULKANOX 4020/LG, Lanxess公司的产品,

[0241] ⁶TMQ luvomaxx,

[0242] ⁷MC蜡721,

[0243] ⁸Si 69, Evonik公司的产品,

[0244] ⁹LUVOMAXX TBBS, Lehmann&Voss&Co. 公司的产品,

[0245] ¹⁰DENAX, Draslovka公司的产品

[0246] 表6

实施例	%F [%wt]	MV [1+4]	损耗因子 δ (60°C) ¹	J'' (30°C) ² [Pa ⁻¹]	G' [Pa]/E' (-20°C) ³ [MPa]	回弹性 ⁴ 在T ₇₀ °C下	RI (S300%/S100%) ⁵	二氧化硅分散度 ⁶ [%]
5c	0	66	0.188	4.63E-08	1.62E+07	59	4.3	81
6c	0.98	60	0.162	5.09E-08	1.18E+07	62	4.7	93
7c	0	43	0.190	5.07E-08	1.62E+07	57	4.2	79
8c	0.96	45	0.157	4.81E-08	1.26E+07	63	4.8	92

[0248] ¹滚动阻力(越低越好)

[0249] ²干燥路面牵引力(越高越好)

[0250] ³冬季牵引力(越低越好)

[0251] ⁴在70°C下的回弹性(越高越好)

[0252] ⁵增强指数(越高越好)

[0253] ⁶二氧化硅分散(越高越好)

[0254] 对分别在实施例6c和8c及比较例5c和7c中获得的橡胶进行了检查并且相互进行比较(官能化橡胶相对于非官能化橡胶),参见表6中所给出的结果。

[0255] 将实施例5c与实施例6c进行比较,并且将实施例7c与实施例8c进行比较,因它们对应于相似的门尼范围,即较高(58、64)和较低(44、51)。

[0256] 在各种情况下,当对官能化(实施例6c、8c-表6)与非官能化(实施例5c、7c~表6)橡胶进行比较时,从DMA中获得的轮胎预测因子(如滚动阻力、干燥路面牵引力、冬季牵引力得到改善,对于高温下的回弹性而言也是如此。也发现增强指数、模量300%与模量100%的比率得到提高,以及高得多的二氧化硅分散度(dispGRADER)。这证实了与非官能化橡胶的使用相比,高得多的官能化顺式-聚丁二烯橡胶与填料(二氧化硅)之间的相互作用。

[0257] 虽然为了说明本发明的目的已揭示了某些代表性实施方案和细节,但对于本领域技术人员而言将显而易见的是,在不背离本发明的范围的前提下可以在它们中做出各种变更和修改,该范围是由所附权利要求所限定。