



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105431463 B

(45)授权公告日 2019.02.01

(21)申请号 201380078375.3

(22)申请日 2013.07.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105431463 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/065399 2013.07.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/010710 EN 2015.01.29

(73)专利权人 盛禧奥欧洲有限公司
地址 瑞士霍尔根

(72)发明人 S·K·H·泰雷 C·都灵
M·罗斯勒 D·赫德雷施

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51)Int.Cl.
C08F 36/06(2006.01)
C08F 12/08(2006.01)
C08F 36/08(2006.01)
C08F 4/46(2006.01)
C08L 21/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 101316730 A,2008.12.03,
CN 102066426 A,2011.05.18,
WO 2011/008501 A2,2011.01.20,
US 4982029 ,1991.01.01,
US 2013/0090423 A1,2013.04.11,

审查员 王碧云

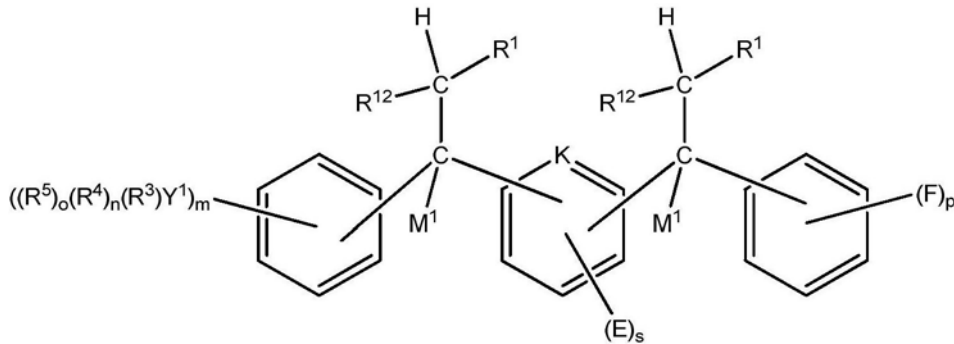
权利要求书10页 说明书51页

(54)发明名称
聚合引发剂

(57)摘要

本发明涉及可通过使用新聚合引发剂化合物和任选的链端改性剂获得的聚合物。本发明还涉及制备所述引发剂化合物和包括链端改性聚合物的相应聚合物的方法。本发明还涉及包含本发明的聚合物和另外的组分例如增量油、填料等的聚合物组合物,以及涉及相应的硫化聚合物组合物和包括由所述硫化聚合物组合物制备的硫化部件的制品。

1. 一种聚合引发剂或其路易斯碱加合物,其中所述聚合引发剂由下式1表示:



式 1,

其中,

每个M¹独立地选自锂、钠和钾;

每个R¹独立地选自C₁-C₁₀₀烷基和C₂-C₁₀₀烯基,其任选地被一个或多个C₆-C₁₂芳基取代并且任选地通过至多25个单体单元与碳原子C连接,所述单体单元选自共轭二烯单体和芳香族乙烯基化合物;

每个R¹²独立地选自氢、C₁-C₁₀烷基、C₆-C₁₂芳基和C₇-C₁₈烷基芳基;

每个Y¹独立地选自氮原子、硫原子和硅原子;

R³、R⁴和R⁵各自独立地选自C₁-C₁₈烷基;二(C₁-C₆烷基)胺,只有当Y¹是硅原子时;C₆-C₁₈芳基;C₇-C₁₈烷基芳基;和当Y¹不是硅原子时,-SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶,其中R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶各自独立地选自C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基和C₇-C₁₈烷基芳基;n和o各自为选自0和1的整数;并且当Y¹=N时n+o=1,当Y¹=S时n=o=0,以及当Y¹=Si时n+o=2;

m是选自1、2和3的整数;

每个E独立地选自C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈烷基芳基和-Y³(R⁹)(R¹⁰)_t(R¹¹)_u,其中Y³选自氮原子、硫原子和硅原子;

R⁹、R¹⁰和R¹¹各自独立地选自C₁-C₁₈烷基;二(C₁-C₆烷基)胺,只有当Y³是硅原子时;C₆-C₁₈芳基;C₇-C₁₈烷基芳基;和当Y³不是硅原子时,-SiR²⁰R²¹R²²,其中R²⁰、R²¹和R²²各自独立地选自C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基和C₇-C₁₈烷基芳基;t和u各自为选自0和1的整数;并且当Y³=N时t+u=1,当Y³=S时t=u=0,以及当Y³=Si时t+u=2;

s是选自0、1和2的整数;

每个F独立地选自C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈烷基芳基和-Y²(R⁶)(R⁷)_q(R⁸)_r,其中Y²选自氮原子、硫原子和硅原子;

R⁶、R⁷和R⁸各自独立地选自C₁-C₁₈烷基;二(C₁-C₆烷基)胺,只有当Y²是硅原子时;C₆-C₁₈芳基;C₇-C₁₈烷基芳基;和当Y²不是硅原子时,-SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹,其中R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹各自独立地选自C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基和C₇-C₁₈烷基芳基;q和r各自为选自0和1的整数;并且当Y²=N时q+r=1,当Y²=S时q=r=0,以及当Y²=Si时q+r=2;

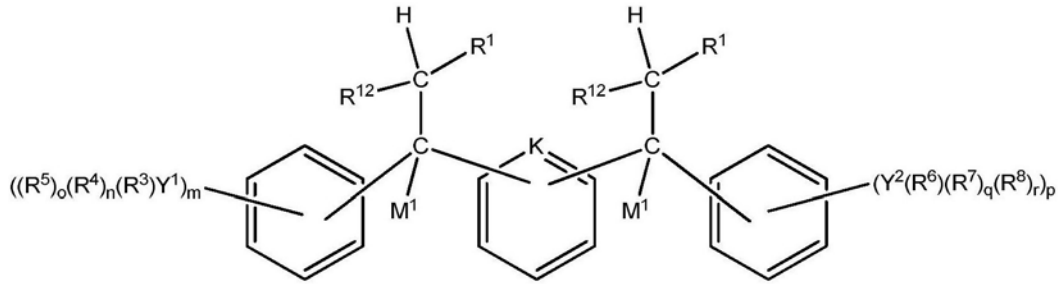
p是选自0、1、2和3的整数;

K选自氮、>C-H和>C-Y³(R⁹)(R¹⁰)_t(R¹¹)_u,其中Y³、R⁹、R¹⁰、R¹¹、t和u独立地如上文所定义。

2. 根据权利要求1所述的聚合引发剂或其路易斯碱加合物,其中所述单体单元选自丁

二烯、异戊二烯和苯乙烯。

3. 根据权利要求1或2所述的聚合引发剂或其路易斯碱加合物,其中所述聚合引发剂由下式5表示:



式 5,

其中

M^1 是锂;

每个 R^1 独立地选自 C_1-C_{18} 烷基;

p 是选自1、2和3的整数;

K 选自氮和 $>C-H$;并且

所有其他取代基或基团如权利要求1中对于式1所定义。

4. 根据权利要求3所述的聚合引发剂或其路易斯碱加合物,其中

每个 R^1 独立地选自 C_1-C_7 烷基;

R^{12} 是氢;

R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自 C_1-C_{10} 烷基以及,当 Y^1 不是硅原子时, $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$,其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自 C_1-C_{16} 烷基;并且

R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自 C_1-C_{10} 烷基以及,当 Y^2 不是硅原子时, $-SiR^{17}R^{18}R^{19}$,其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自 C_1-C_{16} 烷基。

5. 根据权利要求3所述的聚合引发剂或其路易斯碱加合物,其中

每个 R^1 独立地选自 C_1-C_{10} 烷基;

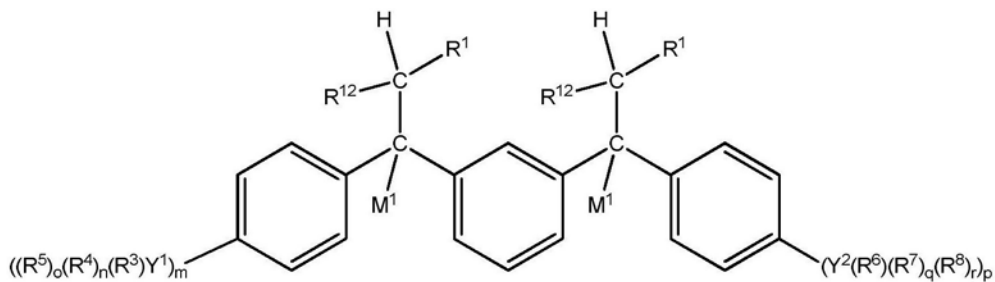
R^{12} 是氢;

R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自 C_1-C_{18} 烷基以及,当 Y^1 不是硅原子时, $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$,其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自 C_1-C_{10} 烷基;

R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自 C_1-C_{18} 烷基以及,当 Y^2 不是硅原子时, $-SiR^{17}R^{18}R^{19}$,其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自 C_1-C_{10} 烷基;

m 和 p 各自独立地为选自1和2的整数。

6. 根据权利要求1所述的聚合引发剂或其路易斯碱加合物,其中所述聚合引发剂由下式6表示:



式 6

其中，

M^1 是锂；

每个 R^1 独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基；

R^{12} 是氢；

R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基以及，当 Y^1 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ ，其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基；

m 和 p 各自独立地为选自1和2的整数；

R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基以及，当 Y^2 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{17}\text{R}^{18}\text{R}^{19}$ ，其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基；并且

所有其他取代基或基团如权利要求1中对于式1所定义。

7. 根据权利要求6所述的聚合引发剂或其路易斯碱加合物，其中

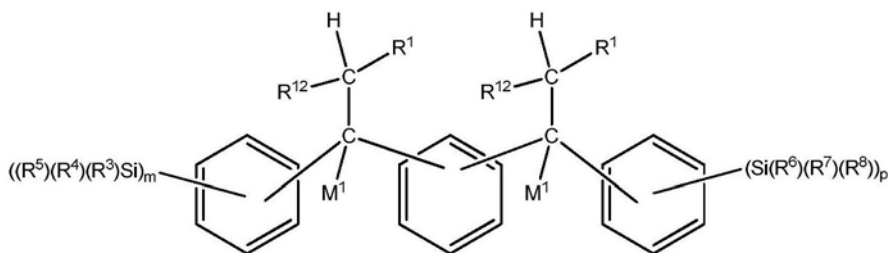
每个 R^1 独立地选自 C_1 - C_7 烷基；

R^{12} 是氢；

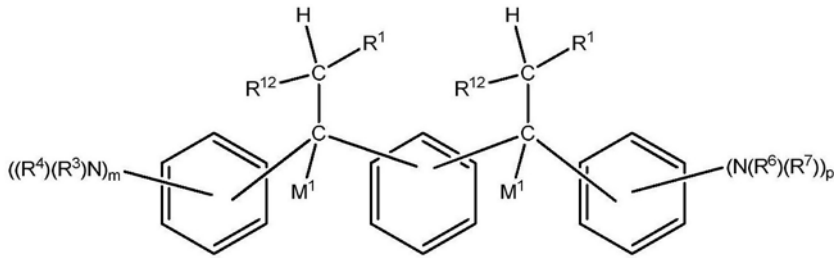
R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基以及，当 Y^1 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ ，其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基；并且

R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基以及，当 Y^2 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{17}\text{R}^{18}\text{R}^{19}$ ，其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基。

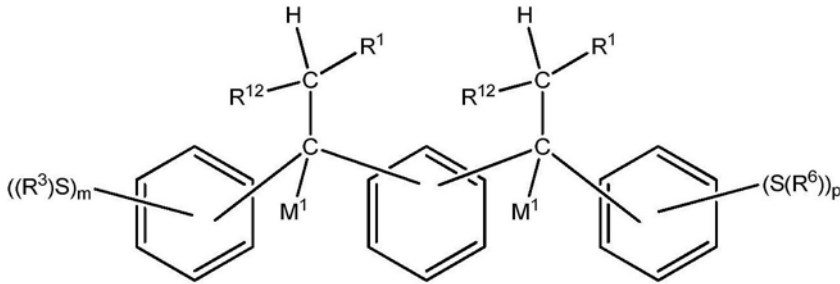
8. 根据权利要求1所述的聚合引发剂或其路易斯碱加合物，其中所述聚合引发剂由下式17、18或19表示：



式 17



式 18



式 19

其中

M^1 是锂；

每个 R^1 独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基；并且

所有其他取代基或基团如权利要求1中对于式1所定义。

9. 根据权利要求8所述的聚合引发剂或其路易斯碱加合物，其中

每个 R^1 独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基；

R^{12} 是氢；

R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基以及，当 Y^1 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ ；其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 选自 C_1 - C_{10} 烷基；并且

R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基以及，当 Y^2 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{17}\text{R}^{18}\text{R}^{19}$ ，其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基。

10. 根据权利要求8所述的聚合引发剂或其路易斯碱加合物，其中

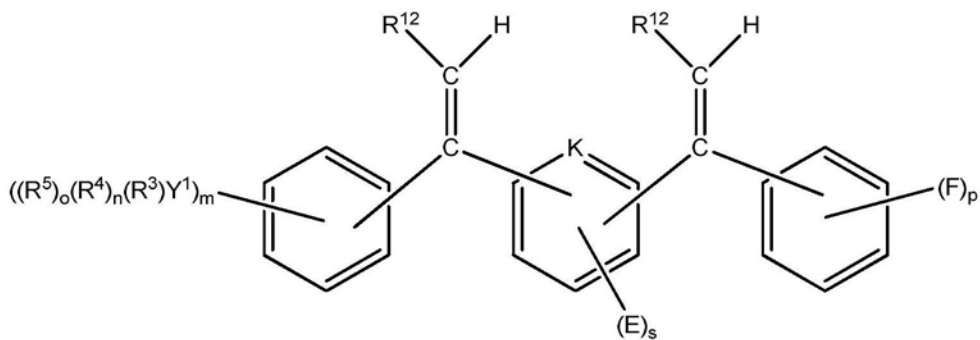
每个 R^1 各自独立地选自 C_1 - C_7 烷基；

R^{12} 是氢；

R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基以及，当 Y^1 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ ；其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 选自 C_1 - C_{10} 烷基；并且

R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基以及，当 Y^2 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{17}\text{R}^{18}\text{R}^{19}$ ，其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基。

11. 一种制备如权利要求1至10中任一项所定义的聚合引发剂或其路易斯碱加合物的方法，其包括使 (i) 式2化合物与 (ii) 至少一种式3化合物反应的步骤：



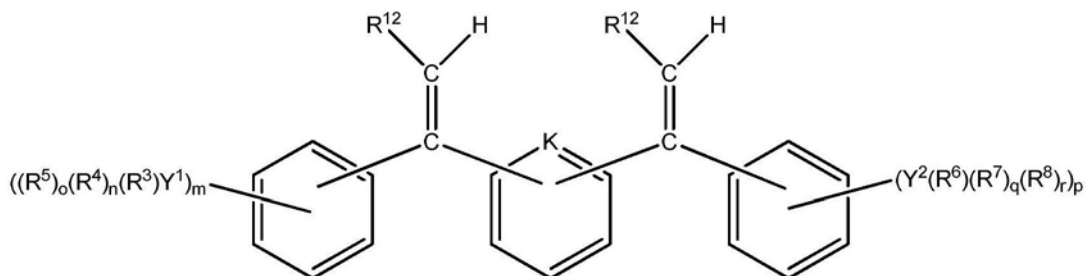
式 2

R¹M¹

式3

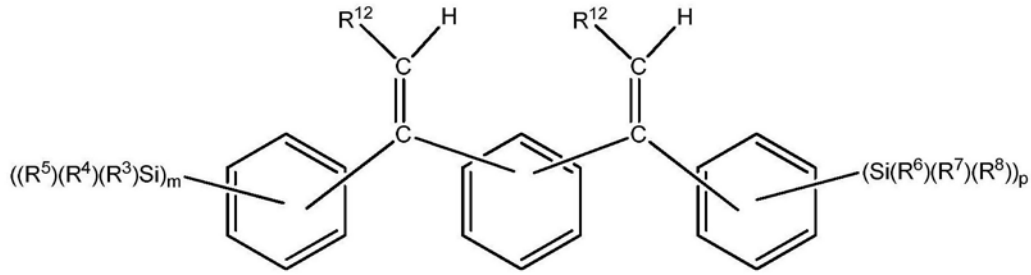
其中K、E、F、Y¹、R³、R⁴、R⁵、R¹²、m、n、o、p和s以及M¹和R¹各自如权利要求1至9所定义。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述式2化合物由下式7、22、23或24表示:

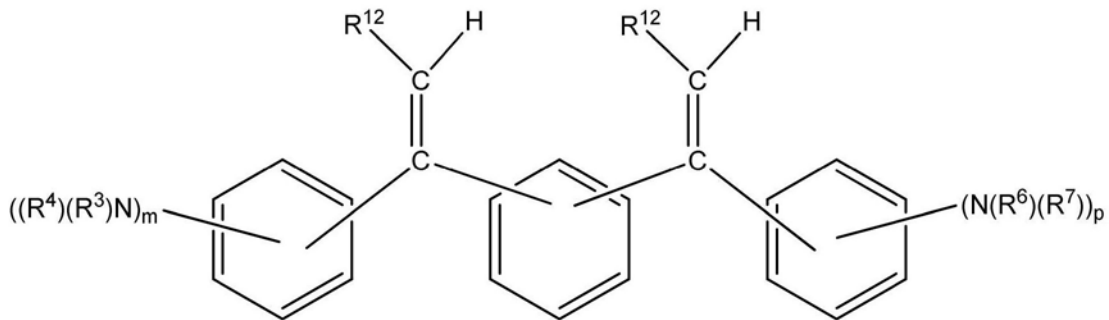


式 7

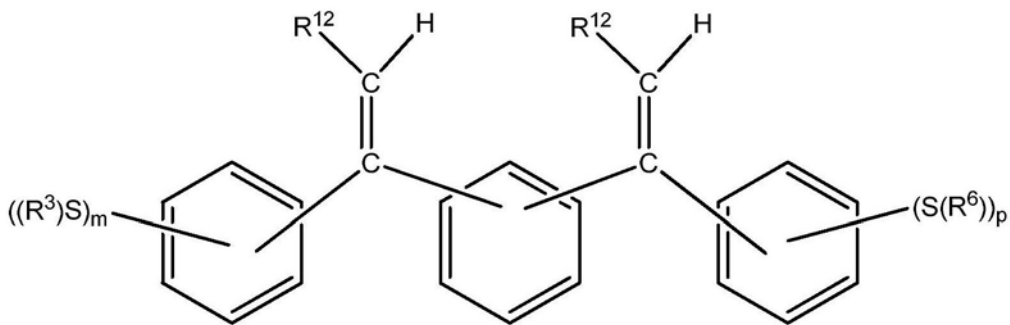
其中K、Y¹、Y²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R¹²、m、n、o、p、q和r如权利要求2至4中任一项所定义;



式 22



式 23



式 24

其中 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{12} 、 m 和 p 分别如权利要求1中所定义。

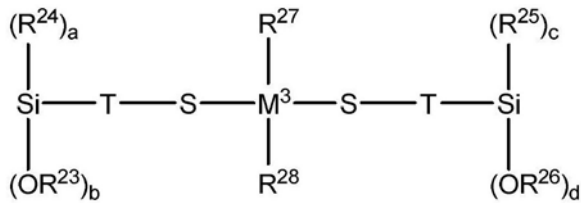
13. 一种制备聚合物的方法,其包括使以下物质反应的步骤:

- i) 如权利要求1至10中任一项所定义的聚合引发剂或其路易斯碱加合物,和
- ii) 至少一种可聚合单体,其选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述至少一种可聚合单体选自1,3-丁二烯、异戊二烯和苯乙烯。

15. 根据权利要求13或14所述的方法,其还包括使所述聚合物与一种或多种链端改性剂反应以提供链端改性聚合物的步骤。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述一种或多种链端改性剂由下式8、9、10、11、12、13、14、15和16及其路易斯碱加合物表示:



式 8

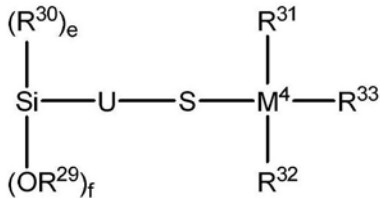
其中 M^3 是硅原子或锡原子；

T是至少二价，并且选自 C_6 - C_{18} 亚芳基、 C_7 - C_{18} 烷基亚芳基和 C_1 - C_{18} 亚烷基，其中每个基团任选地被选自二(C_1 - C_7 烃基)氨基、双(三(C_1 - C_{12} 烷基)甲硅烷基)氨基、三(C_1 - C_7 烃基)甲硅烷基、 C_7 - C_{18} 烷基芳基和 C_6 - C_{18} 芳基的一个或多个基团取代；

R^{23} 和 R^{26} 各自独立地选自 C_1 - C_4 烷基；

R^{24} 、 R^{25} 、 R^{27} 和 R^{28} 各自独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_7 - C_{18} 烷基芳基；

a和c各自独立地选自0、1和2；b和d各自独立地选自1、2和3；a+b=3；并且c+d=3；



式 9

其中 M^4 是硅原子或锡原子；

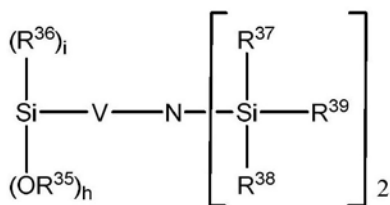
U是至少二价，并且选自 C_6 - C_{18} 亚芳基、 C_7 - C_{18} 烷基亚芳基和 C_1 - C_{18} 亚烷基，其中每个基团任选地被选自二(C_1 - C_7 烃基)氨基、双(三(C_1 - C_{12} 烷基)甲硅烷基)氨基、三(C_1 - C_7 烃基)甲硅烷基、 C_7 - C_{18} 烷基芳基和 C_6 - C_{18} 芳基的一个或多个基团取代；

R^{29} 独立地选自 C_1 - C_4 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_7 - C_{18} 烷基芳基；

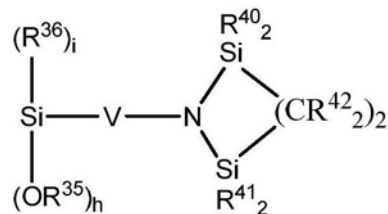
R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 各自独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_7 - C_{18} 烷基芳基；

R^{30} 独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基芳基和 R^{34} - $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_g$ -0-，其中 R^{34} 选自 C_5 - C_{23} 烷基、 C_5 - C_{23} 烷氧基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_7 - C_{25} 烷基芳基，并且g选自4、5和6；

e选自0、1和2；f选自1、2和3；并且e+f=3；



式 10



式 11

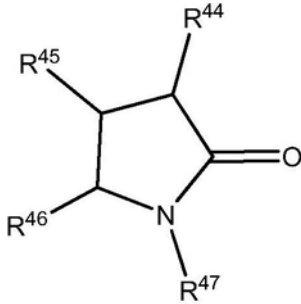
其中V是至少二价，并且选自 C_6 - C_{18} 亚芳基、 C_7 - C_{18} 烷基亚芳基和 C_1 - C_{18} 亚烷基，其中每个基团任选地被选自二(C_1 - C_7 烃基)氨基、双(三(C_1 - C_{12} 烷基)甲硅烷基)氨基、三(C_1 - C_7 烃基)甲硅烷基、 C_7 - C_{18} 烷基芳基和 C_6 - C_{18} 芳基的一个或多个基团取代；

R^{35} 独立地选自 C_1 - C_4 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_7 - C_{18} 烷基芳基；

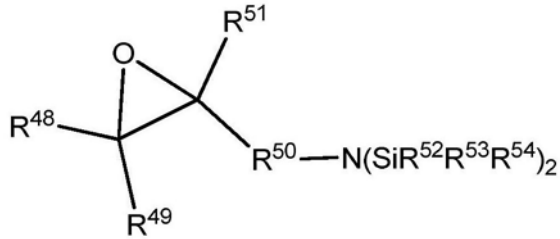
R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 和 R^{42} 各自独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_7 - C_{18} 烷基芳基；

R^{36} 独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基芳基和 R^{43} - $C_2H_4O_j$ - O -，其中 R^{43} 选自 C_5 - C_{23} 烷基、 C_5 - C_{23} 烷氧基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_7 - C_{25} 烷基芳基；并且j选自4、5和6；

i选自0、1和2；h选自1、2和3；并且 $i+h=3$ ；



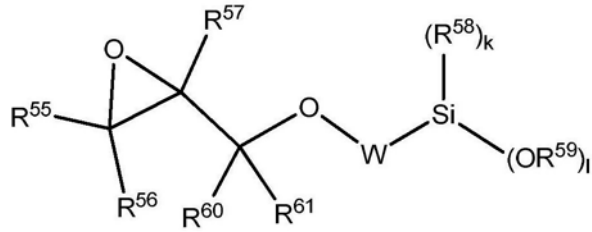
式 12



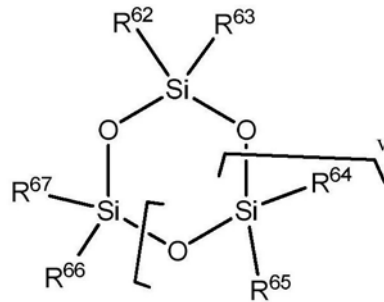
式 13,

其中 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 和 R^{54} 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{16} 烷基、 C_6 - C_{16} 芳基和 C_7 - C_{16} 烷基芳基；以及

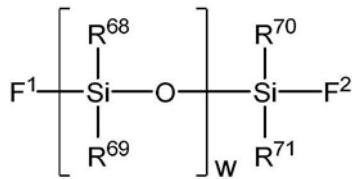
R^{50} 是至少二价，并且选自 C_6 - C_{18} 亚芳基、 C_7 - C_{18} 烷基亚芳基和 C_1 - C_{18} 亚烷基，其中每个基团任选地被选自二(C_1 - C_7 烃基)氨基、双(三(C_1 - C_{12} 烷基)甲硅烷基)氨基、三(C_1 - C_7 烃基)甲硅烷基、 C_7 - C_{18} 烷基芳基和 C_6 - C_{18} 芳基的一个或多个基团取代；



式 14



式 15



式 16

其中 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 和 R^{71} 独立地选自氢、 C_1 - C_{16} 烷基、 C_6 - C_{16} 芳基和 C_7 - C_{16} 烷基芳基；

R^{59} 选自 C_1 - C_4 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_7 - C_{18} 烷基芳基；

W是至少二价，并且选自 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基芳基和 C_1 - C_{18} 烷基，其中每个基团任选地被选自二(C_1 - C_7 烷基)氨基、双(三(C_1 - C_{12} 烷基)甲硅烷基)氨基、三(C_1 - C_7 烷基)甲硅烷基、 C_7 - C_{18} 烷基芳基和 C_6 - C_{18} 芳基的一个或多个基团取代；

k选自0、1和2；l选自1、2和3；并且 $k+l=3$ ；v选自1-20；

F^1 和 F^2 独立地选自氢、羟基、氯、溴、碘、 $-\text{SiR}^{52}\text{R}^{53}\text{R}^{54}$ 、乙烯基、 C_6 - C_{16} 芳基、 C_7 - C_{16} 烷基芳基和 C_1 - C_{16} 烷基，其中每个烷基任选地被选自羟基、二(C_1 - C_7 烷基)氨基、双(三(C_1 - C_{12} 烷基)甲硅烷基)氨基和环氧基的一个或多个基团取代，和其中 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 相同或不同且如对于式12和13中所定义。

17. 一种通过权利要求13至14中任一项所定义的方法可获得的聚合物或通过权利要求15至16中任一项所定义的方法可获得的链端改性聚合物。

18. 一种聚合物组合物，其包含如权利要求17所定义的聚合物或链端改性聚合物和一种或多种另外的组分，所述一种或多种另外的组分选自：(i) 添加到用于制备所述聚合物的

聚合过程中的或者由所述聚合过程形成的组分,以及(ii)在从所述聚合过程中除去溶剂后保留的组分。

19. 根据权利要求18所述的聚合物组合物,其包含选自增量油、稳定剂和另外的聚合物的一种或多种组分。

20. 如权利要求18或19所定义的聚合物组合物,其还包含一种或多种填料。

21. 如权利要求20所定义的聚合物组合物,其中所述一种或多种填料选自碳黑、碳纳米管、石墨、石墨烯、二氧化硅、碳-二氧化硅双相填料、粘土、碳酸钙、碳酸镁、木质素、玻璃颗粒基填料、和淀粉基填料。

22. 如权利要求18或19所定义的聚合物组合物,其还包含一种或多种硫化剂。

23. 一种硫化聚合物组合物,其通过使如权利要求22所定义的聚合物组合物硫化获得。

24. 一种制备硫化聚合物组合物的方法,其包括使如权利要求22所定义的聚合物组合物硫化的步骤。

25. 一种制品,其包括至少一个组件,所述组件由如权利要求23所定义的硫化聚合物组合物形成。

聚合引发剂

发明领域

[0001] 本发明涉及聚合引发剂及其制备。本发明还涉及利用本发明的引发剂制备的聚合物,包括改性(即,链端改性)聚合物,以及由所述聚合物制备的聚合物组合物。此外,本发明涉及这些组合物在制备硫化组合物中的用途以及由其制备的制品。所述聚合物组合物可用于制备具有相对低滞后损耗、优良抓附性能和高耐磨性的硫化的因此交联的弹性体组合物。此类组合物可用在许多制品中,包括具有低生热(heat build-up)、低滚动阻力和高耐磨性以及结合其他期望的物理和化学特性(例如良好湿路抓附力、冰面抓附力以及抗拉强度和优异加工性)的良好平衡的轮胎面。

[0002] 发明背景

[0003] 越来越高的油价以及要求减少汽车二氧化碳排放量的国家立法迫使轮胎和橡胶制造商生产“高燃料效率(fuel-efficient)”从而节省燃料的轮胎。获得高燃料效率的轮胎的一般方法是生产具有低滞后损耗的轮胎配方。硫化弹性体聚合物中滞后现象的主要来源是由于自由聚合物链端,即,聚合物链的最后一个交联节点与末端之间的弹性体聚合物链段。聚合物的这种自由端不参与有效的弹性可恢复过程,因此,传递到聚合物这一段的能量损失。消散的能量在动态变形下导致明显的滞后现象。硫化弹性体聚合物中滞后现象的另一个来源归因于填料颗粒在硫化弹性体聚合物组合物中的不充分分布。交联弹性体聚合物组合物的滞后损耗与其在60°C下的 $\tan\delta$ 值有关(参见ISO 4664-1:2005;Rubber, Vulcanized or thermoplastic;Determination of dynamic properties-part 1: General guidance)。一般来说,在60°C下具有相对小的 $\tan\delta$ 值的硫化弹性体聚合物组合物由于具有较低的滞后损耗所以是优选的。在最终的轮胎产品中,这转化成了更低的滚动阻力和更好的燃料经济性。

[0004] 人们普遍认为,可以降低湿路抓附力性能为代价制备较低滚动阻力的轮胎。例如,如果在无规溶聚苯乙烯-丁二烯橡胶(无规SSBR)中,相对于总聚丁二烯单元浓度来降低聚苯乙烯单元浓度,并且1,2-聚丁二烯单元浓度保持恒定,则SSBR玻璃化转变温度降低,结果,60°C下的 $\tan\delta$ 和0°C下的 $\tan\delta$ 二者均降低,通常对应于轮胎改善的滚动阻力以及降低的湿路抓附力性能。同样地,如果在无规SSBR中,相对于总聚丁二烯单元浓度来降低1,2-聚丁二烯单元浓度,并且聚苯乙烯单元浓度保持恒定,则SSBR玻璃化转变稳定降低,结果,60°C下的 $\tan\delta$ 和0°C下的 $\tan\delta$ 二者均降低,通常对应于轮胎改善的滚动阻力以及降低的湿路抓附力性能。因此,当正确评估硫化橡胶性能时,与60°C下的 $\tan\delta$ 相关的滚动阻力和与0°C下的 $\tan\delta$ 相关的湿路抓附力二者均应随同轮胎生热一起监测。

[0005] 一种普遍接受的用于减少滞后损耗的方法是减少弹性体聚合物的自由链端的数目。文献中已描述了多种技术,包括使用“偶联剂”如氯化锡,其能够使聚合物链端官能化并且与弹性体组合物的组分如与填料或与聚合物的不饱和部分反应。此类技术和偶联剂的实例描述于以下专利中:U.S.3,281,383;U.S.3,244,664和U.S.3,692,874(例如,四氯硅烷);U.S.3,978,103;U.S.4,048,206;U.S.4,474,908;U.S.6,777,569(封闭型巯基硅烷)和U.S.3,078,254(多卤素取代的烃,例如1,3,5-三(溴甲基)苯);U.S.4,616,069(锡化合物和

有机氨基或胺化合物);以及U.S.2005/0124740。

[0006] 参考文章“Synthesis of end-functionalized polymer by means of living anionic polymerization”, Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, 197, (1996), 3135-3148描述了具有羟基(-OH)和巯基(-SH)官能团端帽的“含聚苯乙烯”和“含聚异戊二烯”的活性聚合物的合成,其通过活性聚合物与含有甲硅烷基醚和甲硅烷基硫醚功能的卤代烷的反应获得。在终止反应中叔丁基二甲基甲硅烷基(TBDMS)基团优选作为-OH和-SH官能团的保护基,这是因为发现相应的甲硅烷基醚和硫醚均是稳定的并且与阴离子活性聚合物相容。

[0007] WO 2007/047943描述了由式 $(RO)_x(R)_ySi-R'-S-SiR_3$ 表示的甲硅烷硫化物 ω 链端改性剂生产链端改性的弹性体聚合物的用途,其中 x 是1、2或3, y 是0、1或2, $x+y=3$, R 是烷基,并且 R' 是芳基、烷基芳基或者烷基,所述弹性体聚合物被用作硫化弹性体聚合物组合物或者轮胎面中的组分。

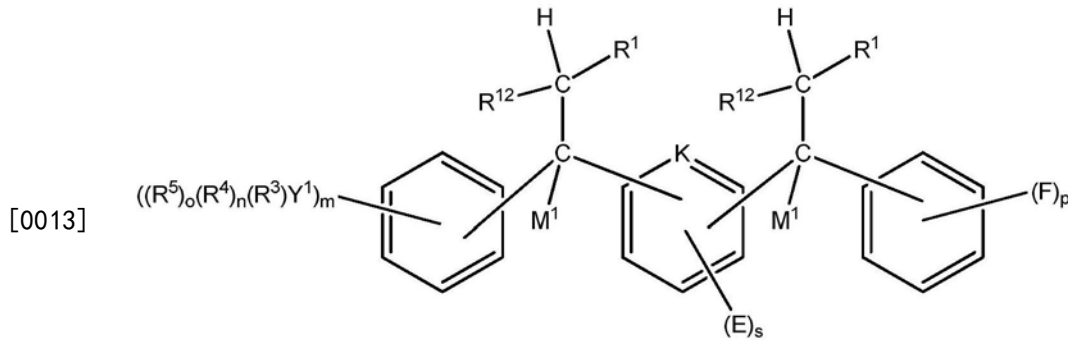
[0008] 更具体地,根据WO 2007/047943,甲硅烷硫化物化合物与阴离子引发的活性聚合物反应以产生“链端改性”聚合物,随后将其与填料、硫化剂、促进剂或油增量剂(oil extender)混合以生产具有低滞后损耗的硫化弹性体聚合物组合物。

[0009] 所述硫化弹性体聚合物组合物被描述为在60°C下表现较低的 $\tan\delta$ 值(特别是与基于相应未改性聚合物的化合物相比)而对0°C下的 $\tan\delta$ 值和加工性能没有不利影响。已证实包含改性聚合物的个别示例性固化聚合物配方导致降低的60°C下的 $\tan\delta$ 值和生热值但是相等的0°C下的 $\tan\delta$ 值。其被描述为可用于制备具有较低滚动阻力同时保持良好湿路抓附力性能的轮胎面。如果改性剂包含两个或三个烷氧基基团($x=2$ 或3),则所得官能化聚合物包含-Si-OR基团和-S-SiR₃基团,其在合适条件(例如在官能化聚合物与填料的反应性混合期间通常存在)下,转变为硅烷醇基团(-Si-OH)和硫醇基团(-S-H)。硅烷醇基团和硫醇基团相对于包含硅烷醇表面基团的填料(例如二氧化硅)而言具有反应性。因此,预期了官能化聚合物和二氧化硅之间键的形成。虽然可以通过应用WO 2007/047943中描述的技术显著改善固化橡胶滞后性能,但是由于通过使用所述改性剂化合物仅一个聚合物链端可被官能化,所述技术的影响有限。因此,需要第二聚合物链端的有效改性。

[0010] 需要可用于进一步优化含二氧化硅和碳黑的硫化橡胶的动态性能(包括低滞后损耗和高耐磨性,对应于轮胎中的高湿路抓附力、低滚动阻力和高耐磨性)的改性方法及所得聚合物,包括改性聚合物。此外,需要进一步降低热暴露期间和机械应力下硫化橡胶的生热。这些需求通过以下发明得以满足。

[0011] 发明概述

[0012] 在第一个方面,本发明提供了根据式1的聚合引发剂:



式 1

[0014] 或者其路易斯碱加合物，

[0015] 其中，

[0016] 每个 M^1 独立地选自锂、钠和钾；

[0017] 每个 R^1 独立地选自 (C_1-C_{100}) 烷基和 (C_2-C_{100}) 烯基，其任选地被一个或多个 (C_6-C_{12}) 芳基取代并且任选地通过至多25个单体单元与碳原子C连接，所述单体单元选自共轭二烯单体和芳香族乙烯基化合物，特别是丁二烯、异戊二烯和苯乙烯；

[0018] 每个 R^{12} 独立地选自氢、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_6-C_{12}) 芳基和 (C_7-C_{18}) 烷基芳基；

[0019] 每个 Y^1 独立地选自氮原子、硫原子和硅原子；

[0020] R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自 (C_1-C_{18}) 烷基、二 (C_1-C_6) 烷基胺（只有当 Y^1 是硅原子时）、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 烷基芳基以及，当 Y^1 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ ，其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基和 (C_7-C_{18}) 烷基芳基； n 和 o 各自为选自0和1的整数；并且当 $Y^1=\text{N}$ 时 $n+o=1$ ，当 $Y^1=\text{S}$ 时 $n=o=0$ ，以及当 $Y^1=\text{Si}$ 时 $n+o=2$ ；

[0021] m 是选自1、2和3的整数；

[0022] 每个 E 独立地选自 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 烷基芳基和 $-\text{Y}^3(\text{R}^9)(\text{R}^{10})_t(\text{R}^{11})_u$ ，其中

[0023] Y^3 选自氮原子、硫原子和硅原子； R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 (C_1-C_{18}) 烷基、二 (C_1-C_6) 烷基胺（只有当 Y^3 是硅原子时）、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 烷基芳基以及，当 Y^3 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ ，其中 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地选自 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基和 (C_7-C_{18}) 烷基芳基； t 和 u 各自为选自0和1的整数；并且当 $Y^3=\text{N}$ 时 $t+u=1$ ，当 $Y^3=\text{S}$ 时 $t=u=0$ ，以及当 $Y^3=\text{Si}$ 时 $t+u=2$ ；

[0024] s 是选自0、1和2的整数；

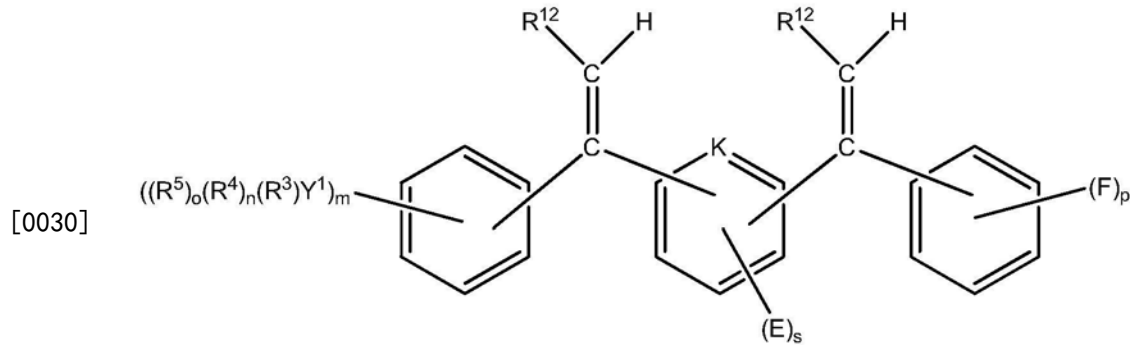
[0025] 每个 F 独立地选自 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 烷基芳基和 $-\text{Y}^2(\text{R}^6)(\text{R}^7)_q(\text{R}^8)_r$ ，其中

[0026] Y^2 选自氮原子、硫原子和硅原子； R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自 (C_1-C_{18}) 烷基、二 (C_1-C_6) 烷基胺（只有当 Y^2 是硅原子时）、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 烷基芳基以及，当 Y^2 不是硅原子时， $-\text{SiR}^{17}\text{R}^{18}\text{R}^{19}$ ，其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基和 (C_7-C_{18}) 烷基芳基； q 和 r 各自为选自0和1的整数；并且当 $Y^2=\text{N}$ 时 $q+r=1$ ，当 $Y^2=\text{S}$ 时 $q=r=0$ ，以及当 $Y^2=\text{Si}$ 时 $q+r=2$ ；

[0027] p 是选自0、1、2和3的整数；

[0028] K选自氮、>C-H和>C-Y³ (R⁹) (R¹⁰)_t (R¹¹)_u,其中Y³、R⁹、R¹⁰、R¹¹、t和u独立地如上文所定义。

[0029] 在第二个方面,本发明提供了一种制备式1聚合引发剂(包括其路易斯碱加合物)的方法,其包括使(i)式2化合物与(ii)至少一种式3化合物以及任选地(iii)路易斯碱反应的步骤:



式 2

[0031] 其中K、E、F、Y¹、R³、R⁴、R⁵、R¹²、m、n、o、p和s各自如式1所定义,

[0032] R¹M¹

[0033] 式3

[0034] 其中M¹和R¹各自如式1所定义。

[0035] 在第三个方面,本发明提供了本发明的聚合物(包括改性聚合物),其为以下物质的反应产物

[0036] i) 式1聚合引发剂或者其路易斯碱加合物,和

[0037] ii) 至少一种可聚合单体,其选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物。

[0038] 在第四个方面,本发明提供了制备本发明的聚合物(包括改性聚合物)的方法,其包括使以下物质反应的步骤:

[0039] i) 式1聚合引发剂或者其路易斯碱加合物,和

[0040] ii) 至少一种可聚合单体,其选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物。

[0041] 在第五个方面,本发明提供了第一聚合物组合物,其包含本发明的聚合物(包括改性聚合物)和一种或多种另外的组分,所述另外的组分选自:(i)添加到用于制备所述聚合物的聚合过程中的或者由聚合过程形成的组分,以及(ii)在从聚合过程中除去溶剂后保留的组分。添加到聚合过程中的组分特别包括油(增量油)、稳定剂和另外的聚合物。

[0042] 在第六个方面,本发明提供了第二聚合物组合物,其包括本发明的聚合物(包括改性聚合物)和一种或多种填料。所述第二聚合物组合物是如从聚合过程中除去溶剂后获得的本发明聚合物(包括改性聚合物)与一种或多种填料和另外的任选组分机械混合的结果。

[0043] 所述第一和第二聚合物组合物还可以任选地包含至少一种硫化剂。

[0044] 在第七个方面,本发明提供一种硫化聚合物组合物,其通过使包含至少一种硫化剂的第一或第二聚合物组合物硫化获得。

[0045] 在第八个方面,本发明提供了一种制备第七个方面的硫化聚合物组合物的方法,其包括使包含至少一种硫化剂的第一或第二聚合物组合物硫化的步骤。

[0046] 在第九个方面,本发明提供一种制品,其包括至少一个组件,所述组件由本发明的硫化聚合物组合物形成。所述制品可以是例如轮胎、轮胎面、轮胎侧壁、汽车零件、鞋类部件、高尔夫球、皮带、垫片、密封件或软管。

[0047] 发明详述

[0048] 聚合引发剂(引发剂化合物)

[0049] 本发明第一个方面的聚合引发剂是如上文所定义的式1化合物。本发明聚合引发剂包含至少两个各自与金属原子 M^1 连接的碳阴离子。

[0050] 在一个优选实施方案中, M^1 是锂;

[0051] R^1 是相同的并且选自(C₁-C₁₀)烷基;

[0052] 每个 R^{12} 独立地选自氢和(C₁-C₁₀)烷基,优选氢;

[0053] Y^1 和 Y^2 是相同的;

[0054] R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基以及,当 Y^1 不是硅原子时, $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$,其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基;

[0055] 每个E独立地选自(C₁-C₁₈)烷基;

[0056] 每个F独立地选自 $-Y^2(R^6)(R^7)_q(R^8)_r$,其中 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基以及,当 Y^2 不是硅原子时, $-SiR^{17}R^{18}R^{19}$,其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基;

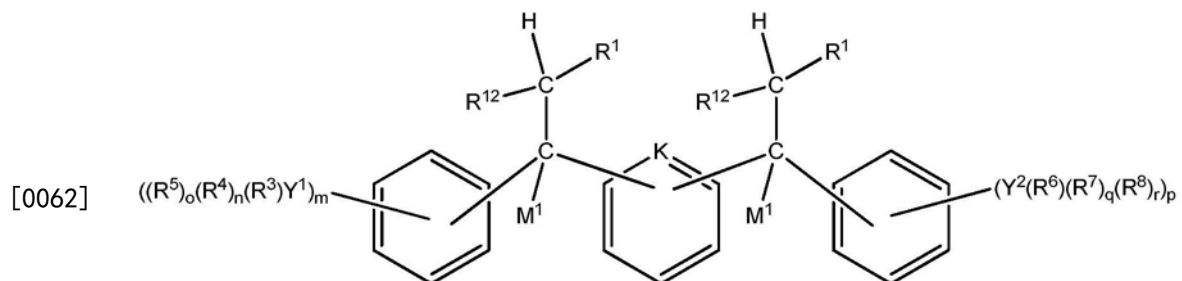
[0057] p是选自1、2和3的整数;

[0058] K选自氮和>C-H;并且

[0059] 所有其他取代基或基团如对于式1所一般定义。

[0060] 在一个实施方案中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自为硫原子。在另一个实施方案中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自为氮原子。在又一个实施方案中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自为硅原子。

[0061] 在一个被称为“实施方案1”的优选实施方案中,式1聚合引发剂由下式5表示:



式 5,

[0063] 或者其路易斯碱加合物,

[0064] 其中

[0065] M^1 是锂;

[0066] 每个 R^1 独立地选自(C₁-C₁₈)烷基;

[0067] p是选自1、2和3的整数;

[0068] K选自氮和>C-H;并且

[0069] 所有其他取代基或基团如对于上式1所一般定义。

[0070] 在式5聚合引发剂的一个实施方案中,

[0071] 每个 R^1 独立地选自(C₁-C₇)烷基;

[0072] R¹²是氢；

[0073] R³、R⁴和R⁵各自独立地选自(C₁-C₁₀)烷基以及，当Y¹不是硅原子时，-SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶，其中R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶各自独立地选自(C₁-C₁₆)烷基；并且

[0074] R⁶、R⁷和R⁸各自独立地选自(C₁-C₁₀)烷基以及，当Y²不是硅原子时，-SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹，其中R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹各自独立地选自(C₁-C₁₆)烷基。

[0075] 在式5聚合引发剂的一个优选实施方案中，

[0076] 每个R¹独立地选自(C₁-C₁₀)烷基；

[0077] R¹²是氢；

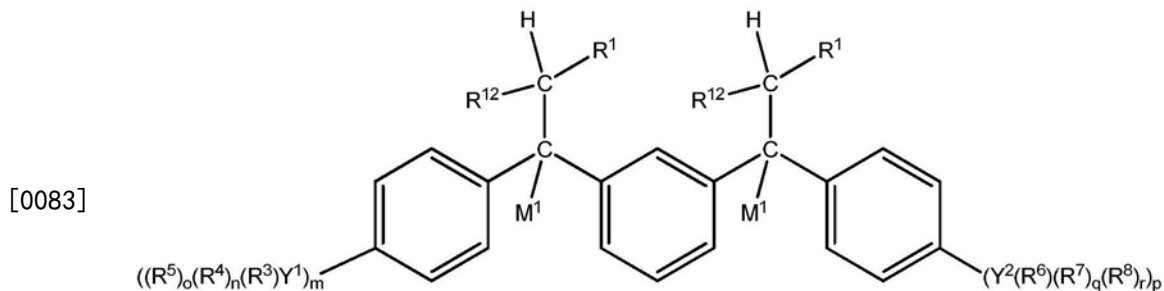
[0078] R³、R⁴和R⁵各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基以及，当Y¹不是硅原子时，-SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶，其中R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶各自独立地选自(C₁-C₁₀)烷基；

[0079] R⁶、R⁷和R⁸各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基以及，当Y²不是硅原子时，-SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹，其中R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹各自独立地选自(C₁-C₁₀)烷基；

[0080] m和p各自独立地选自整数1和2；并且

[0081] 所有其他取代基或基团如本文对于实施方案1所一般定义。

[0082] 在另一个被称为“实施方案2”的优选实施方案中，式1聚合引发剂由下式6表示：



式 6,

[0084] 或者其路易斯碱加合物，

[0085] 其中，

[0086] M¹是锂；

[0087] 每个R¹独立地选自(C₁-C₁₀)烷基；

[0088] R¹²是氢；

[0089] R³、R⁴和R⁵各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基以及，当Y¹不是硅原子时，-SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶，其中R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶各自独立地选自(C₁-C₁₀)烷基；

[0090] m和p各自独立地为选自1和2的整数；

[0091] R⁶、R⁷和R⁸各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基以及，当Y²不是硅原子时，-SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹，其中R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹各自独立地选自(C₁-C₁₀)烷基；并且

[0092] 所有其他取代基或基团如对于上式1所一般定义。

[0093] 在式6聚合引发剂的一个实施方案中，

[0094] 每个R¹独立地选自(C₁-C₇)烷基；

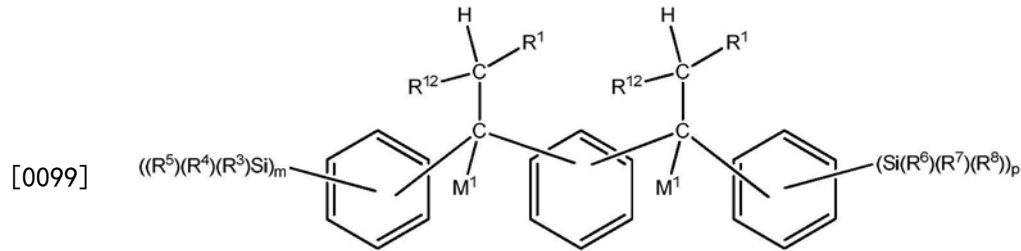
[0095] R¹²是氢；

[0096] R³、R⁴和R⁵各自独立地选自(C₁-C₁₀)烷基以及，当Y¹不是硅原子时，-SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶，其

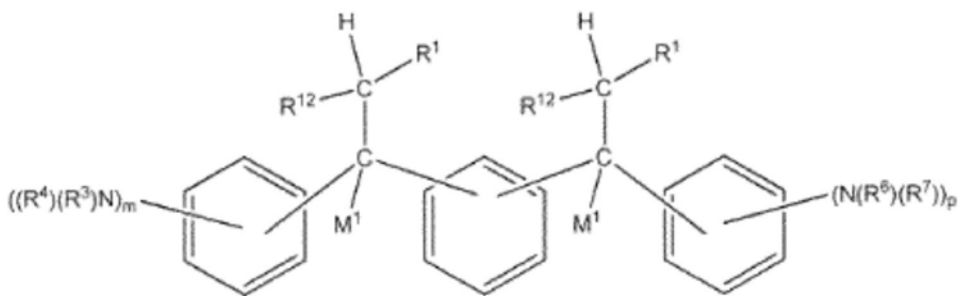
中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 选自(C₁-C₁₆)烷基;并且

[0097] R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自(C₁-C₁₀)烷基以及,当 Y^2 不是硅原子时, $-\text{SiR}^{17}\text{R}^{18}\text{R}^{19}$,其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自(C₁-C₁₀)烷基。

[0098] 在更具体的实施方案中,所述聚合引发剂由下式17、18或19表示:

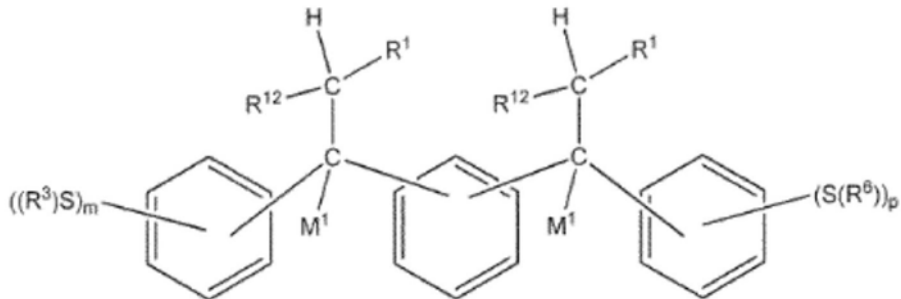


式 17



式 18

[0100]



式 19

[0101] 或者其路易斯碱加合物,

[0102] 其中

[0103] M^1 是锂;

[0104] 每个 R^1 独立地选自(C₁-C₁₈)烷基;并且

[0105] 所有其他取代基或基团如对于上式1所一般定义。

[0106] 在由式17、18或19表示的聚合引发剂的一个实施方案中,

[0107] 每个 R^1 独立地选自(C₁-C₁₀)烷基;

[0108] R^{12} 是氢;

[0109] R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基以及,当 Y^1 不是硅原子时, $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$;其

isopar、环己烷和甲基环己烷中进行,并且通常进行2秒至3天、优选5秒至2天、甚至更优选10秒至10天的一段时间。

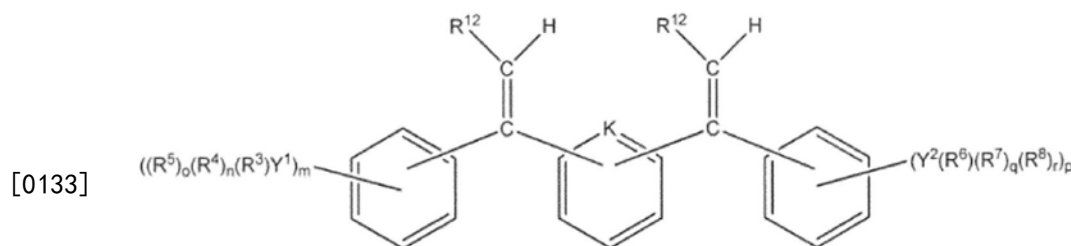
[0128] 本发明的聚合引发剂(其中 R^1 通过至多25个单体单元与碳原子C连接)可以通过式3化合物与单体的在先反应获得,所述单体选自共轭二烯单体和芳香族乙烯基化合物,特别是丁二烯、异戊二烯和苯乙烯,从而产生式3化合物(其中 R^1 通过至多25个单体单元的低聚链与 M^1 连接)。随后,式3“低聚物”与本文所述式2引发剂前体化合物反应。

[0129] 可以在添加式3化合物并与之反应之前将路易斯碱添加到式2前体化合物中,以便路易斯碱从一开始就存在于反应中。或者,可以在反应期间或反应结束后添加。任何这些可选添加均将导致式1聚合引发剂的路易斯碱加合物的形成。当路易斯碱存在于用于制备本发明的聚合引发剂的反应中时,通常按照式2引发剂前体化合物与路易斯碱的摩尔当量之比为0.1至20、优选0.4至5.0、甚至更优选0.5至3.0下对其进行使用。

[0130] 为了提高聚合引发剂的储存稳定性(储存寿命),可以使包含聚合引发剂并且包含碱金属 M^1 的所得反应混合物与有限量的一种或多种可聚合单体接触,所述可聚合单体选自共轭二烯单体和芳香族乙烯基化合物,优选地选自苯乙烯、丁二烯和异戊二烯。为此,适当地使用每当量碱金属至多1000当量、优选地至多200当量、最优选地至多75当量的可聚合单体。

[0131] 所述反应和式2和式3化合物的优选实施方案是提供如本文在聚合引发剂的描述中所定义的式1聚合引发剂及其实施方案的那些。

[0132] 在被称为“实施方案3”的一个实施方案中,如上文所定义的式5聚合引发剂通过下式7化合物与至少一种式3化合物和任选的路易斯碱反应来获得

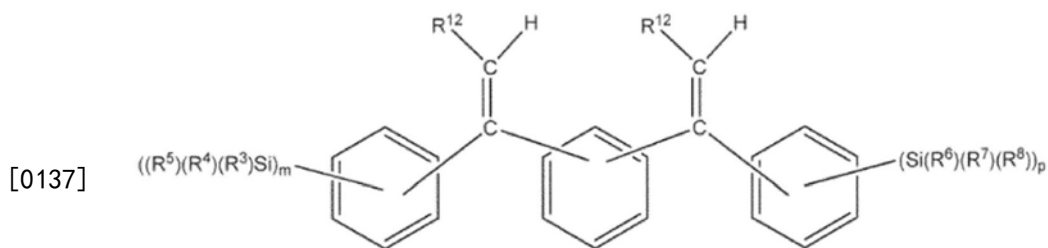


式 7

[0134] 式7中 K 、 Y^1 、 Y^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{12} 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 和 r 如对于式5所定义,式3中 M^1 和 R^1 如对于式5所定义。

[0135] 实施方案3的反应以及式7和3化合物的优选实施方案是提供如本文在聚合引发剂的描述中所定义的式5(实施方案1)聚合引发剂及其实施方案的那些。

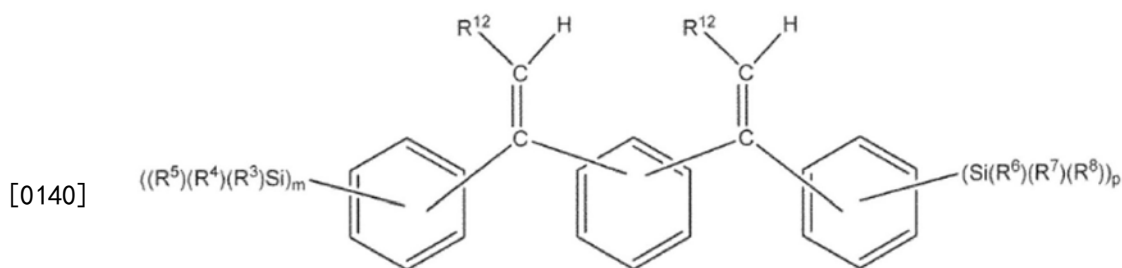
[0136] 在一个实施方案中,如上文所定义的式17聚合引发剂通过下式22化合物与至少一种式3化合物和任选的路易斯碱反应来获得



式 22

[0138] 式22中 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{12} 、 m 和 p 如对于式17所定义,式3中 M^1 和 R^1 如对于式17所定义。

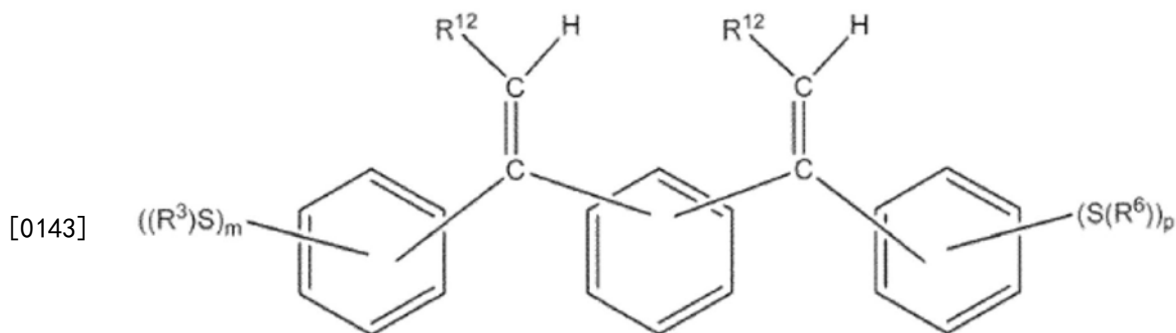
[0139] 在一个实施方案中,如上文所定义的式18聚合引发剂通过下式23化合物与至少一种式3化合物和任选的路易斯碱反应来获得



式 23

[0141] 式23中 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^{12} 、 m 和 p 如对于式18所定义,式3中 M^1 和 R^1 如对于式18所定义。

[0142] 在一个实施方案中,如上文所定义的式19聚合引发剂通过下式24化合物与至少一种式3化合物和任选的路易斯碱反应来获得



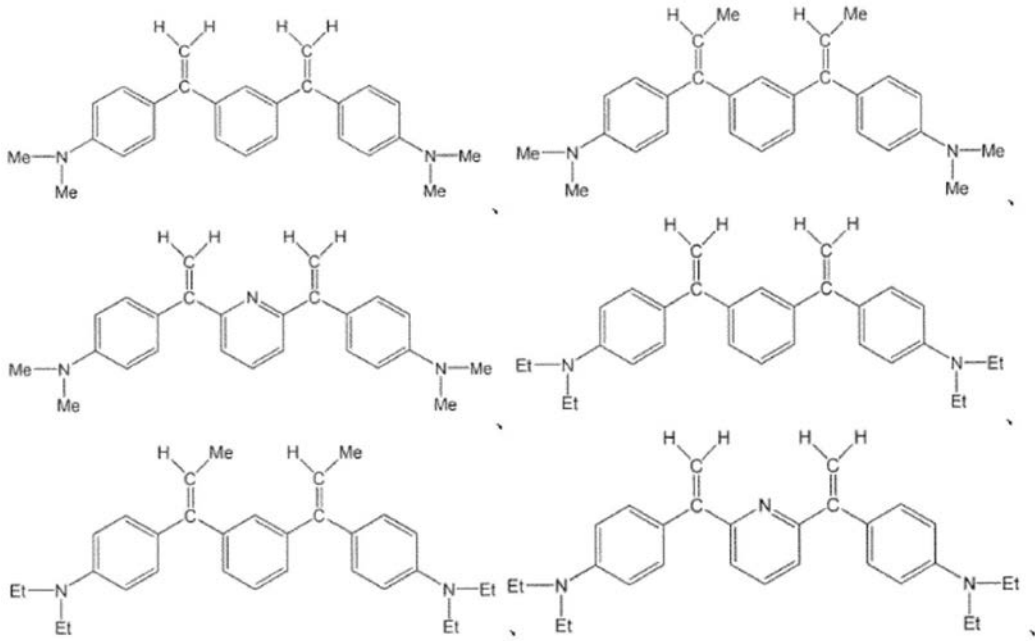
式 24

[0144] 式24中 R^3 、 R^6 、 R^{12} 、 m 和 p 如对于式19所定义,式3中 M^1 和 R^1 如对于式19所定义。

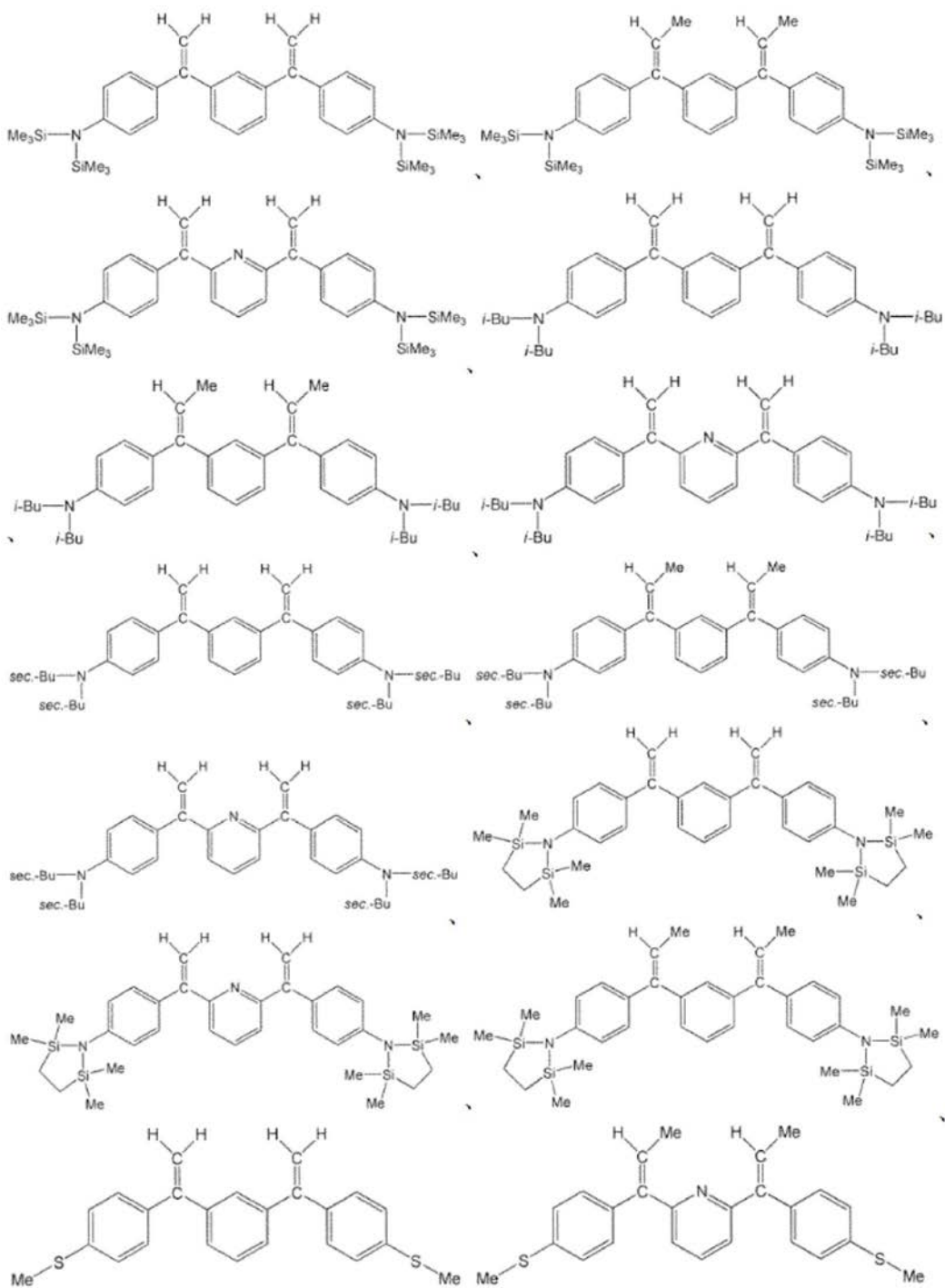
[0145] 所述反应和式22、23或24以及式3化合物的优选实施方案是分别提供如本文在聚合引发剂的描述中所定义的式17、18或19聚合引发剂及其实施方案的那些。

[0146] 可用的聚合引发剂前体化合物包括以下:

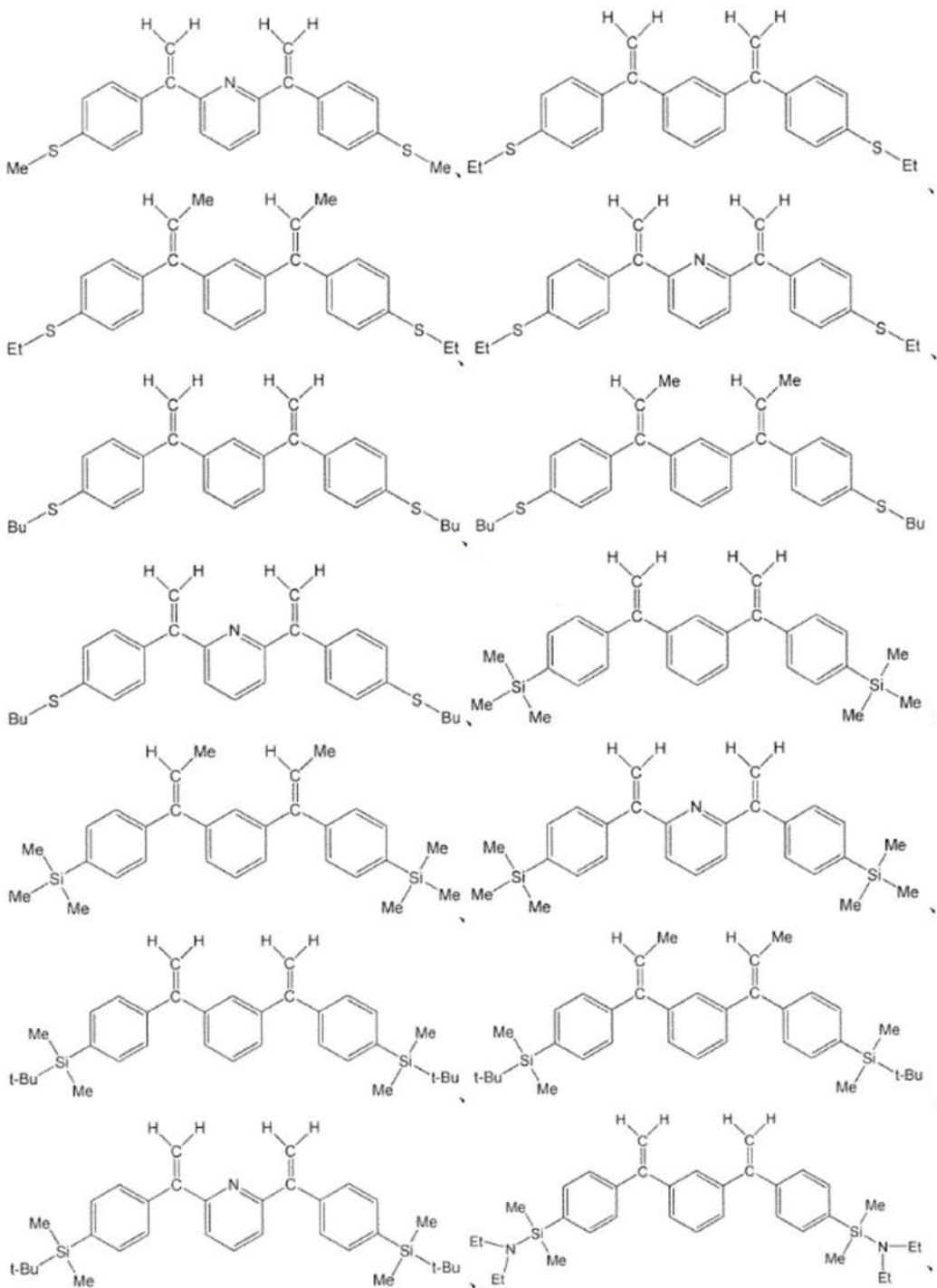
[0147]

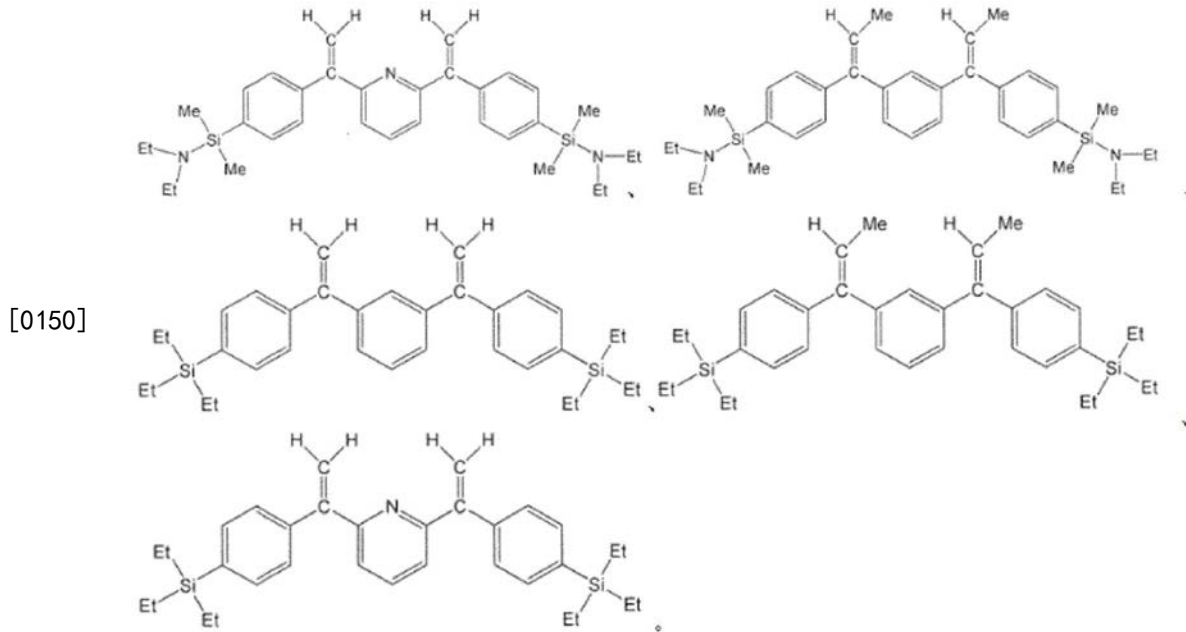


[0148]



[0149]





[0151] 聚合物

[0152] 本发明第三个方面的聚合物(包括改性聚合物)是以下的反应产物:

[0153] i) 式1聚合引发剂或其路易斯碱加合物,和

[0154] ii) 至少一种可聚合单体,其选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物。

[0155] 通常,为了制备本发明的聚合物,可以使用一种或多种本发明的聚合引发剂。

[0156] 在本发明的聚合物的特定实施方案中,用于其制备的聚合引发剂是选自如本文在聚合引发剂的描述中所定义的实施方案和优选实施方案的一种或多种。

[0157] 在被称为“实施方案4”的本发明聚合物的一个实施方案中,聚合引发剂是如本文在聚合引发剂的描述中作为“实施方案1”所定义的式5化合物或者其路易斯碱加合物,并且包括其实施方案和优选实施方案。

[0158] 在本发明聚合物的另一个实施方案中,聚合引发剂是如本文在聚合引发剂的描述中作为“实施方案2”所定义的式6化合物或者其路易斯碱加合物,并且包括其实施方案和优选实施方案。

[0159] 在本发明聚合物的另一个实施方案中,聚合引发剂选自如本文在聚合引发剂的描述中所定义的式17、18或19化合物或者其路易斯碱加合物,并且包括其实施方案和优选实施方案。

[0160] 式1聚合引发剂(包括式5、6、17、18和19的实施方案)可以任选地在路易斯碱的存在下与制备期望聚合物所需的单体总量的一部分反应,然后可以储存一定的时间,例如数秒至数周,然后与其余量的单体反应以完成聚合过程。在一个实施方案中,单体总量的所述部分为基于聚合引发剂的量的1至40单体当量。

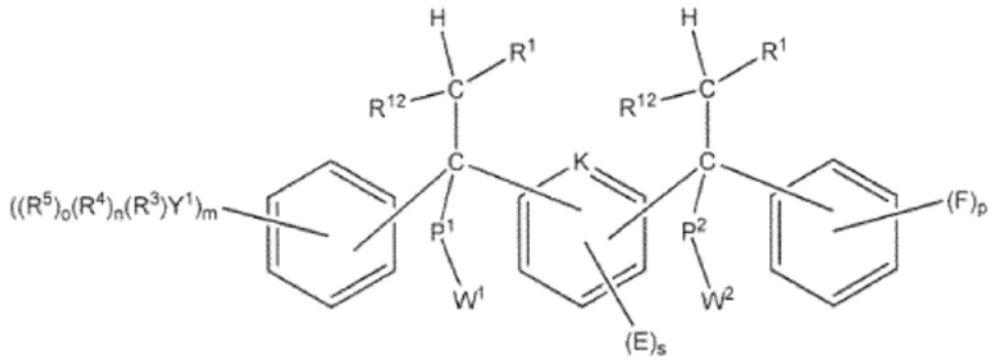
[0161] 在一个优选实施方案中,本发明聚合物是改性聚合物并且是以下反应的产物

[0162] 首先使式1聚合引发剂(包括式5、6、17、18和19及其实施方案)或者其路易斯碱加合物与选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物的至少一种可聚合单体反应,从而形成 ω , ω' -二价阴离子活性聚合物,以及

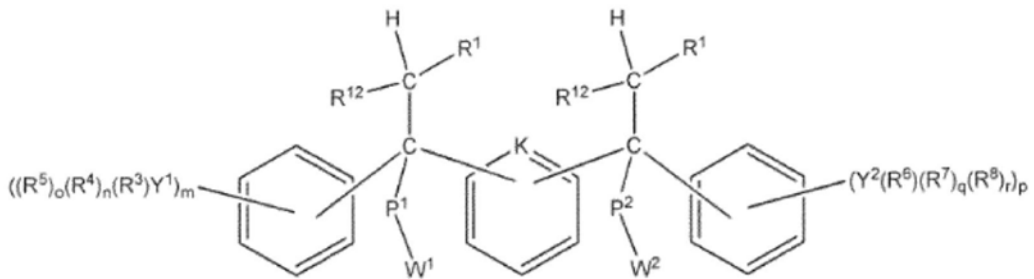
[0163] 使所述 ω , ω' -二价阴离子活性聚合物进一步与以下描述的链端改性剂反应,从

而形成经至少两个聚合物链端改性的改性聚合物,如 ω , ω' -改性聚合物。

[0164] 根据本发明的第三个方面的聚合物(包括改性聚合物)在结构上可以由例如下式 P1至P6表示:

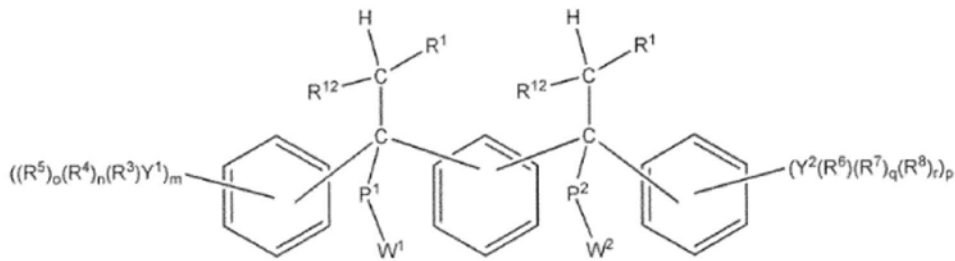


式 P1,

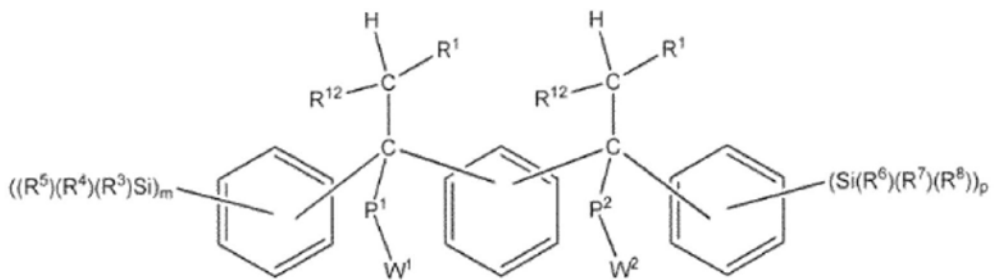


式 P2,

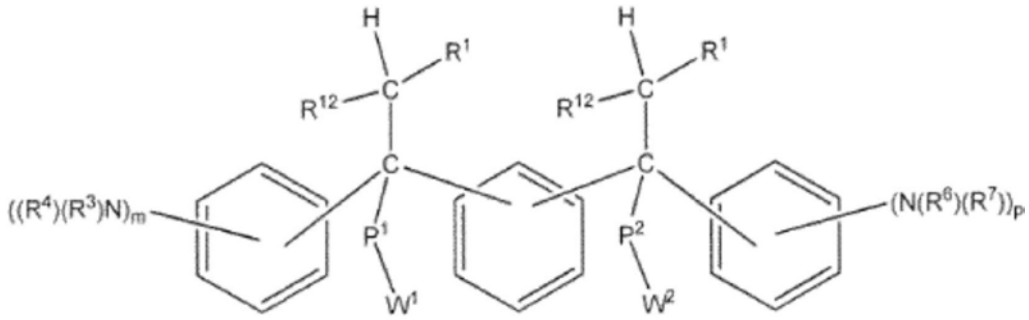
[0165]



式 P3,

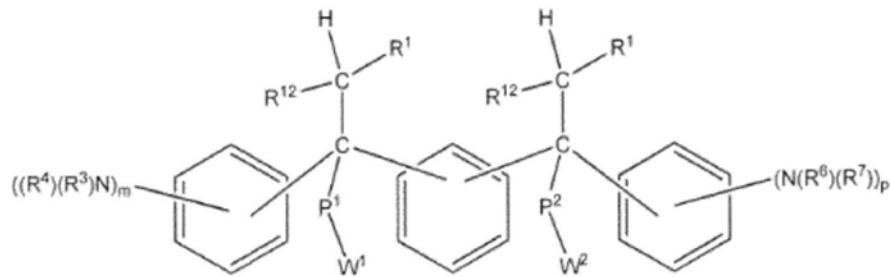


式 P4,



式 P5,

[0166]



式 P6

[0167] 及其路易斯碱加合物,

[0168] 其中

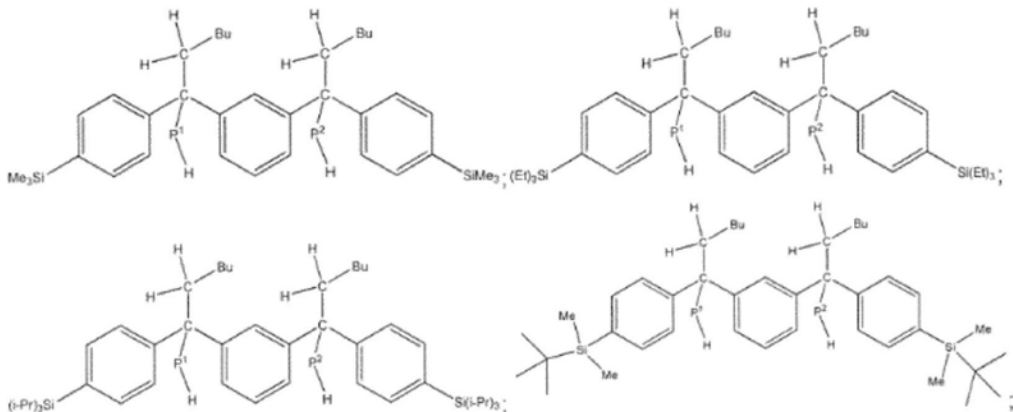
[0169] P^1 和 P^2 各自独立地为由单体单元形成的聚合物链,所述单体单元选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物,特别是丁二烯、异戊二烯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯,其中每个聚合物分子的单体单元的总数可以为10至50.000,优选20至40.000;

[0170] W^1 和 W^2 各自独立地选自氢以及通过 P^1 和/或 P^2 的链端与如本文所述的链端改性剂反应产生的链端改性基团;并且

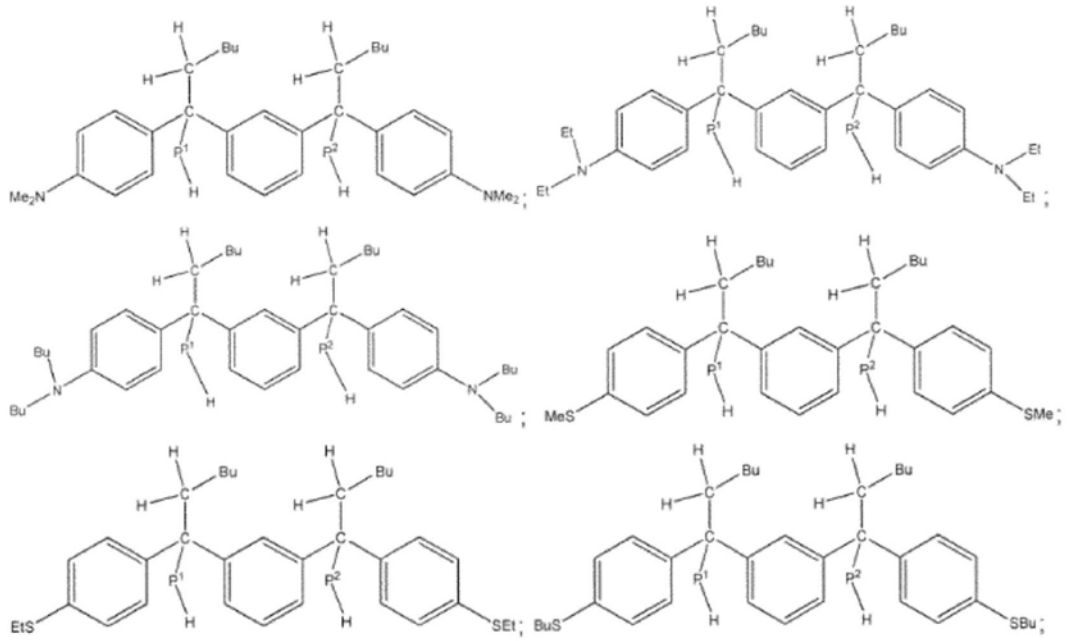
[0171] 所有其他取代基或基团如对于式1(对于式P1)、式5(对于式P2)、式6(对于式P3)、式17(对于式P4)、式18(对于式P5)和式19(对于式P6)所一般定义。

[0172] 式P4、P5和P6的聚合物和改性聚合物是优选的。

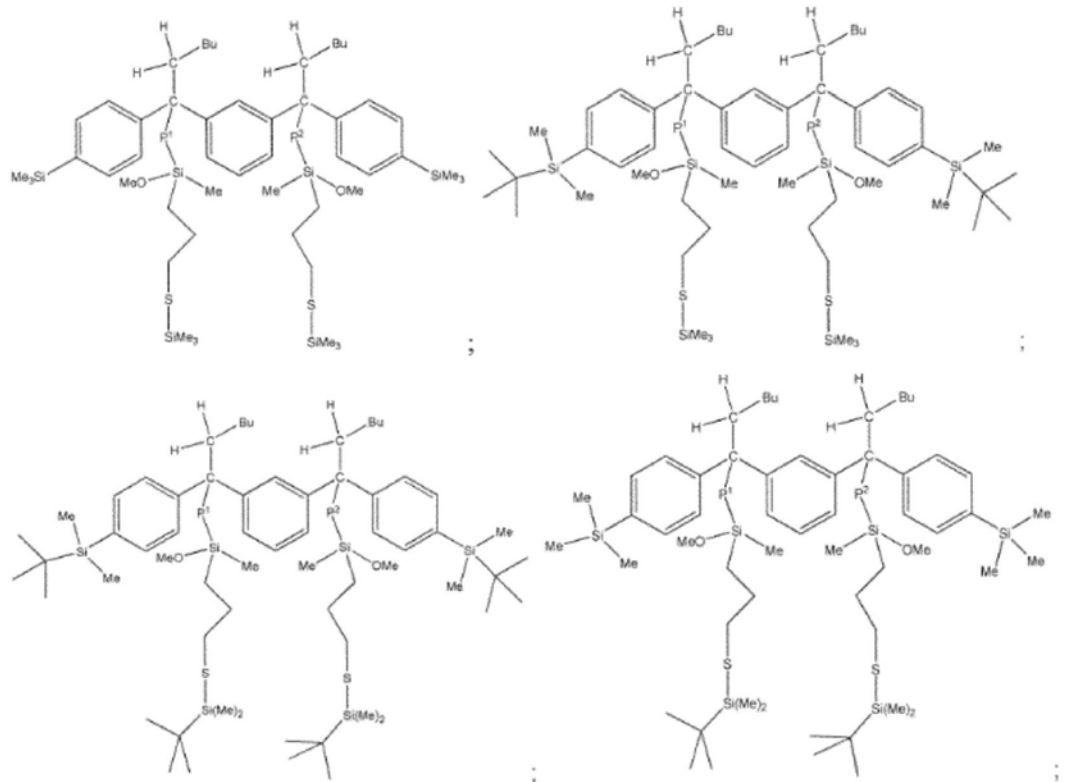
[0173] 特别优选的聚合物和改性聚合物包括以下化合物,包括其路易斯碱加合物(P^1 和 P^2 如本文所定义):

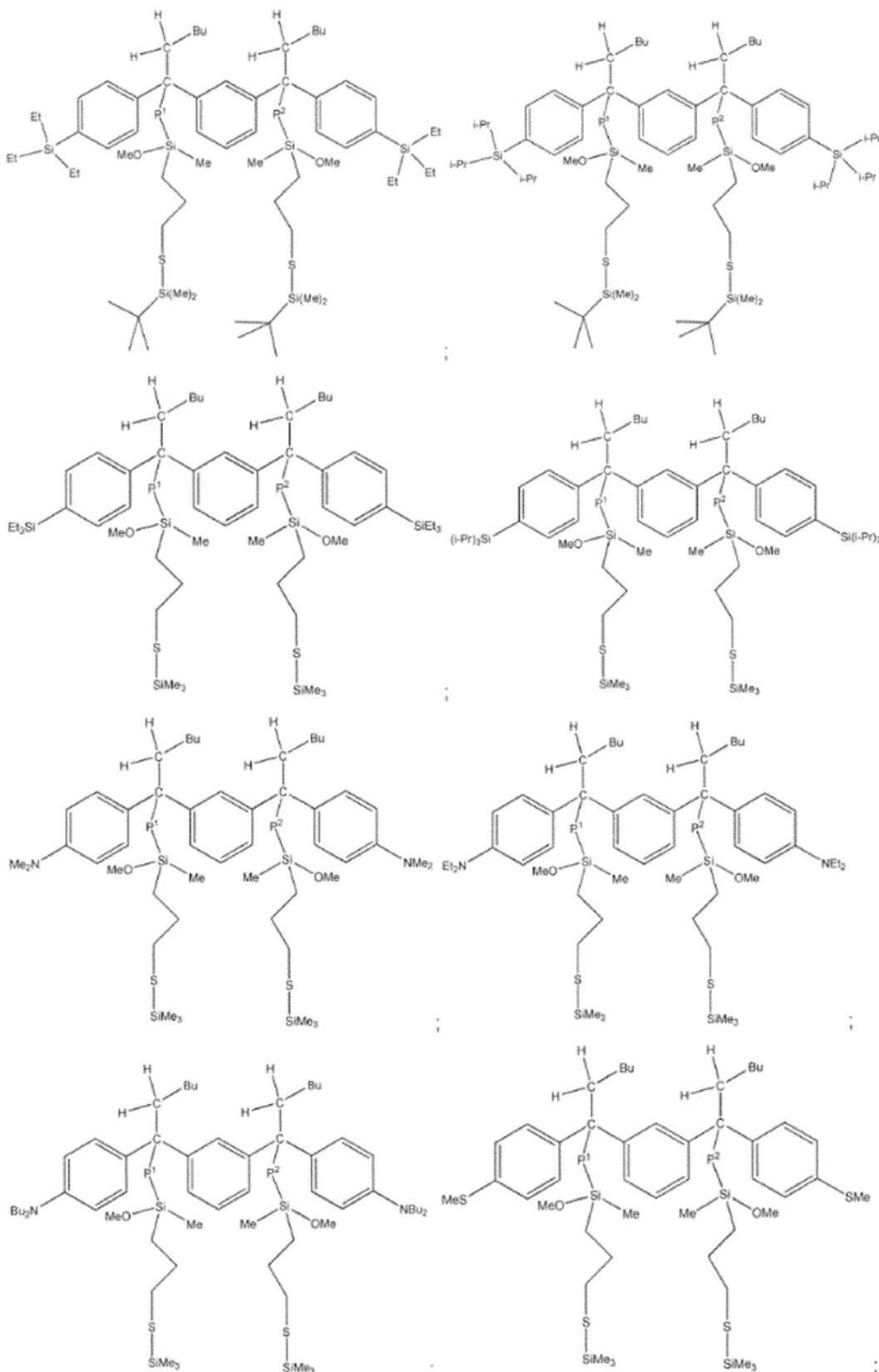


[0174]



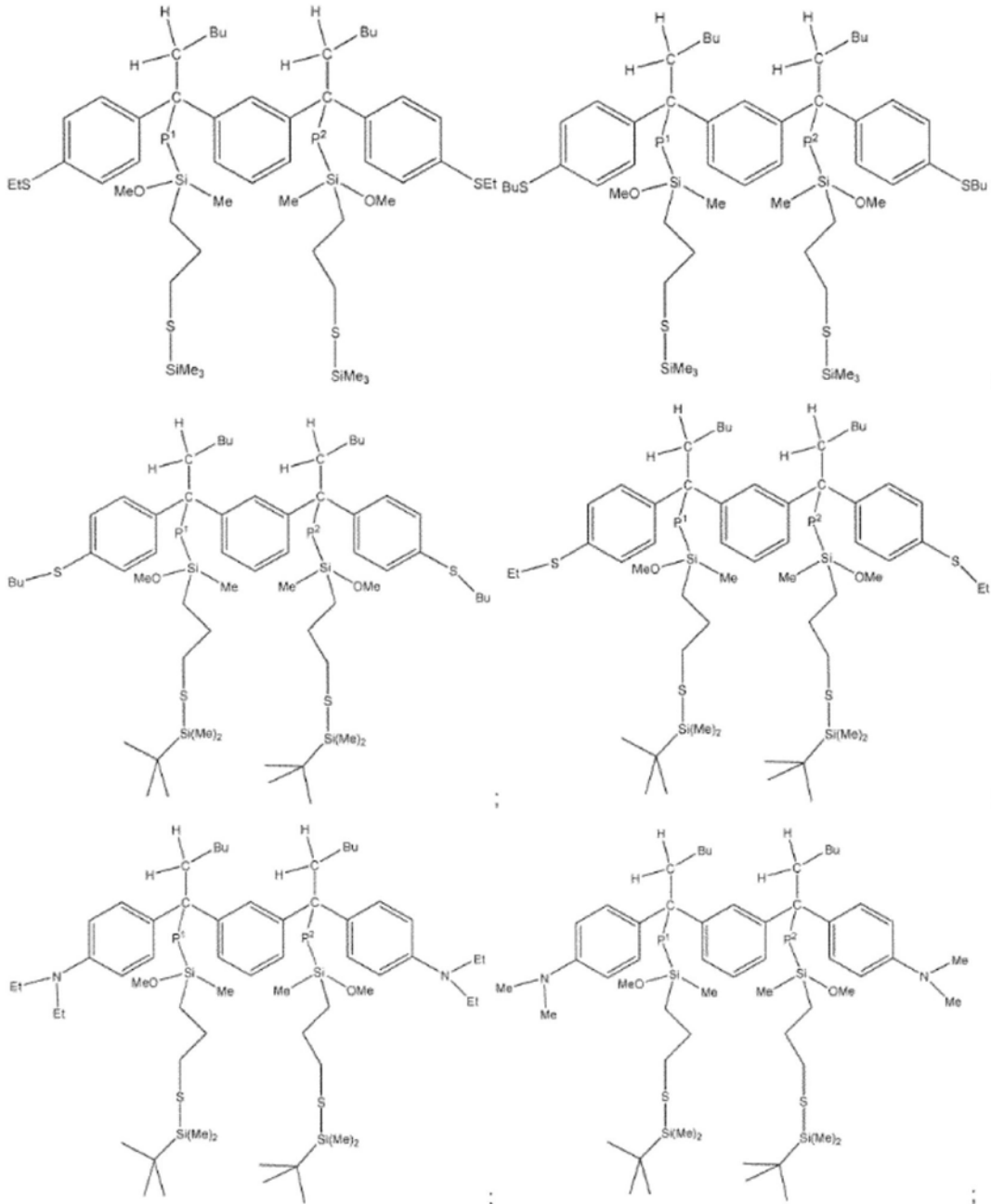
[0175]



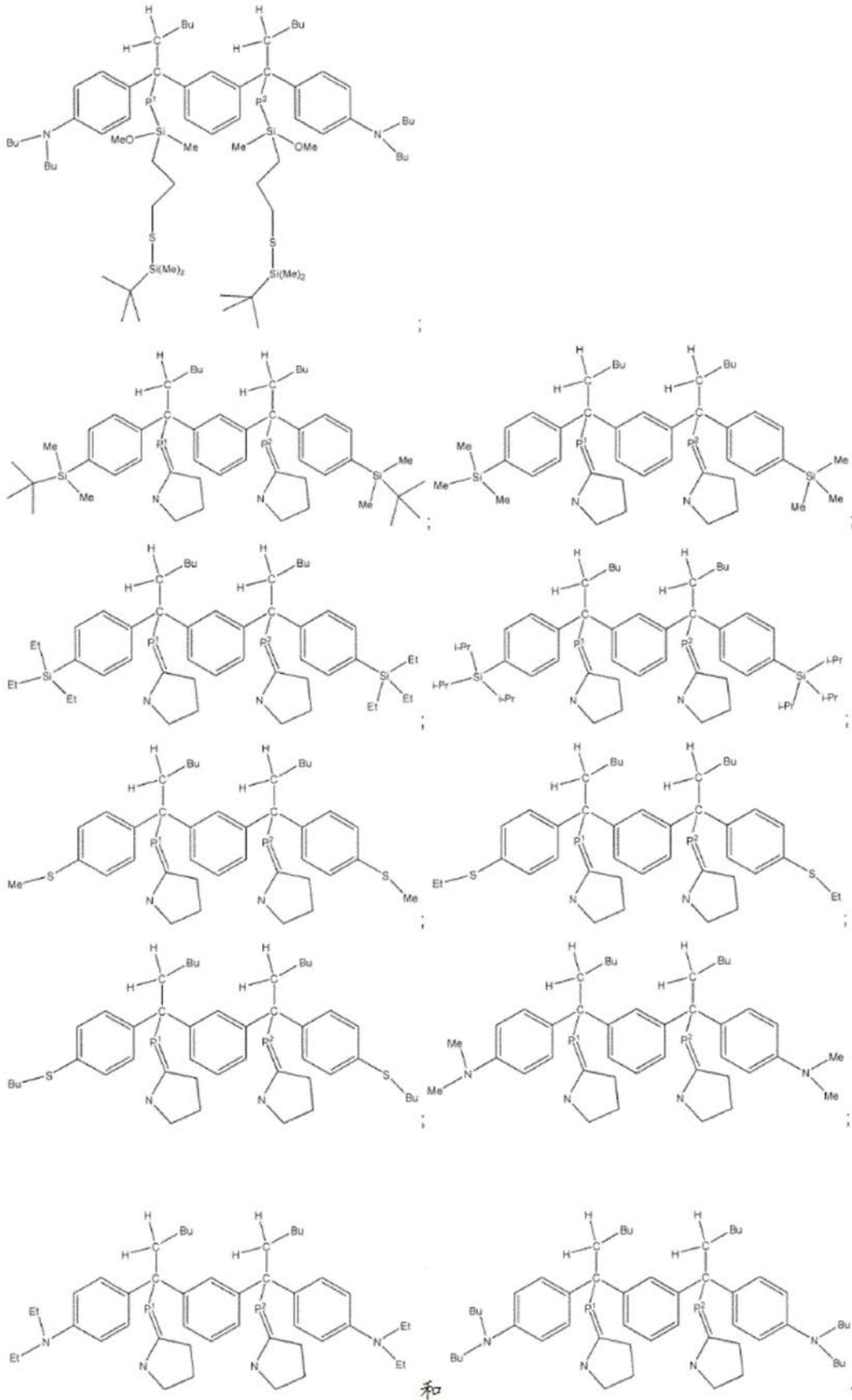


[0176]

[0177]



[0178]

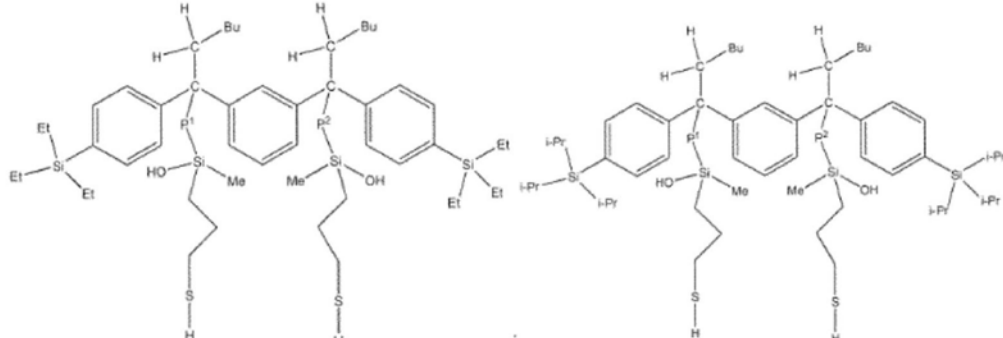
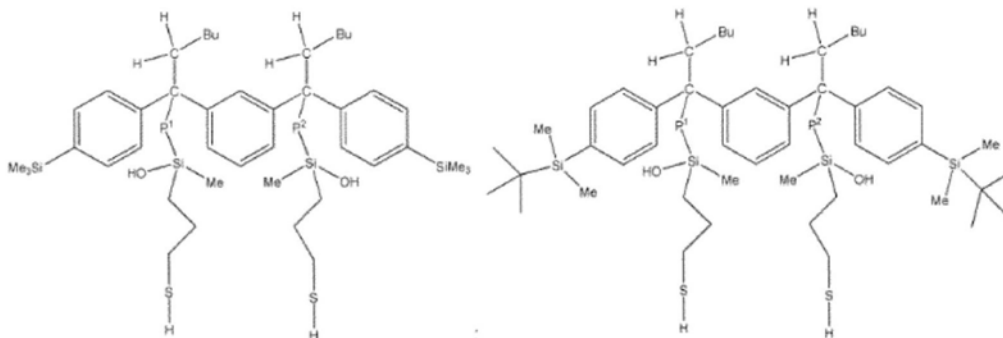


[0179] 从使用链端改性剂的链端改性过程得到的部分被认为起到防止聚合物链的不期望后续反应的保护基的作用,所述链端改性剂具有末端三烷基甲硅烷基,包括三烷基甲硅

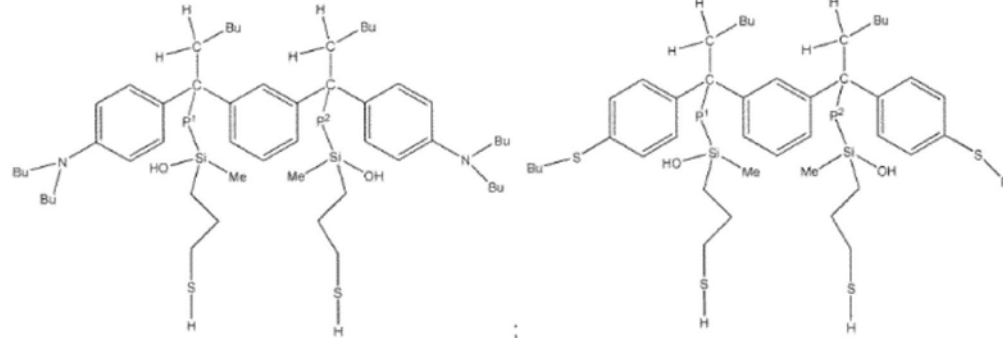
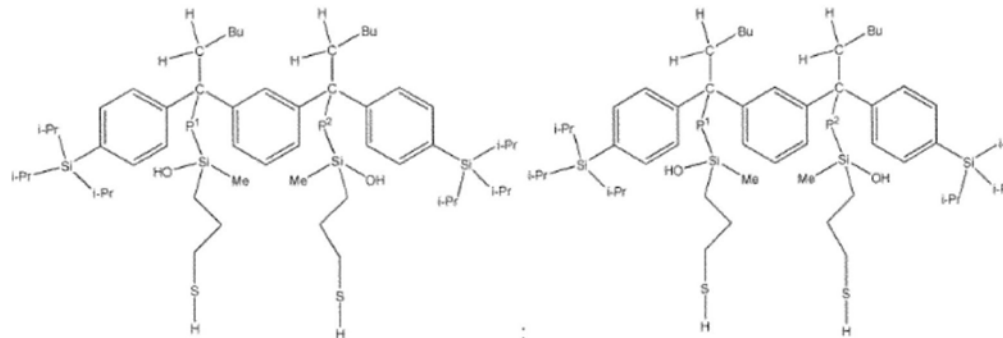
烷基、三烷基芳基甲硅烷基和三芳基甲硅烷基；三烷基甲锡烷基，包括三烷基甲锡烷基、三烷基芳基甲锡烷基和三芳基甲锡烷基；二烷基硅烯二基(dihydrocarbylsilendiyl)，包括二烷基硅烯二基(dialkylsilendeyl)、二烷基芳基硅烯二基(dialkylarylsilendiyl)和二芳基硅烯二基(diarylsilendiyl)；或者二羟基锡烯二基(dihydrocarbylstannendiyl)，包括二烷基锡烯二基(dialkylstannendiyl)、二烷基芳基锡烯二基(dialkylarylstannendiyl)和二芳基锡烯二基(diarylstannendiyl)。此类保护基可以通过暴露于包含反应性羟基(-OH)的化合物来移除，所述化合物例如水、醇、阴离子酸或有机酸(例如，盐酸、硫酸或羧酸)。这样的条件通常存在于硫化过程期间。在链端改性化合物的端基是硫化物连接的情况下，暴露于反应性羟基和去保护将导致作为聚合物链的端基的未保护巯基(-SH)的形成。根据改性聚合物的后处理条件(例如，汽提)，未保护的改性聚合物以及保护的改性聚合物二者均可以存在。

[0180] 认为聚合物的某些端基(例如，未保护的巯基)对于填料(例如，二氧化硅和/或碳黑)具有反应性，其将导致填料在聚合物组合物中更均匀的分布。

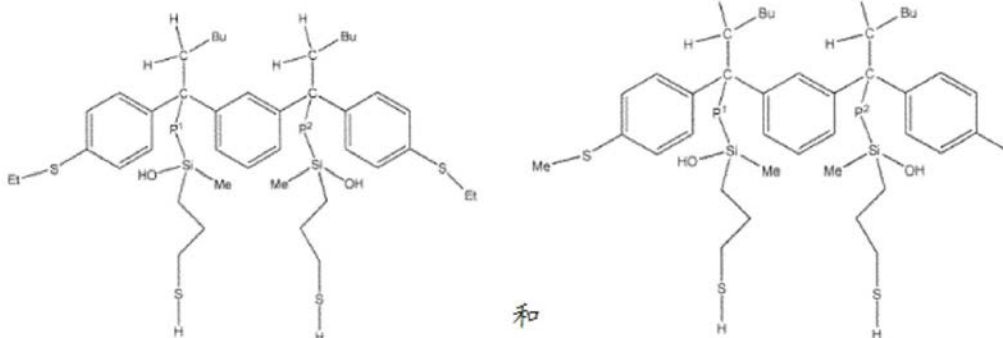
[0181] 包含未保护的末端巯基的具体优选的聚合物包括以下化合物，包括其路易斯碱加合物(P¹和P²如本文所定义)：



[0182]



[0183]



和

[0184] 作为链端改性聚合物的反应产物通常包含以下总量的硅烷醇基和烷氧基甲硅烷基:0.0001至3.00mmol/克聚合物,优选0.0005至1.8mmol/克,更优选0.0010至1.0mmol/克,甚至更优选0.0020至0.2mmol/克。

[0185] 作为链端改性聚合物的反应产物优选地包含以下总量的硫化物基团(以巯基和/或硫化物连接的保护基的形式):0.0001至0.80mmol/克聚合物,优选0.0005至0.50mmol/克,更优选0.0010至0.30mmol/克,甚至更优选0.0020至0.20mmol/克聚合物。

[0186] 对于大部分应用,聚合物优选来源于共轭二烯的均聚物、来源于共轭二烯单体和芳香族乙烯基单体的共聚物和/或一种或两种共轭二烯和一种或两种芳香族乙烯基化合物的三元共聚物。特别有用的聚合物的实例包括丁二烯或异戊二烯的均聚物或者丁二烯、异戊二烯和苯乙烯的无规或嵌段共聚物和三元共聚物,特别是丁二烯和异戊二烯的无规共聚物以及丁二烯和苯乙烯的无规共聚物或嵌段共聚物。

[0187] 尽管对聚合物中使用的芳香族聚乙烯单体的量没有明确限制,但是对于大部分应用,基于聚合物的总重量,芳香族乙烯基单体构成按重量计1%至60%、优选2%至55%,更优选5%至50%。少于按重量计2%的量可能导致滚动阻力、湿路刹车(wet skid)和耐磨性之间的平衡降低,并且导致抗拉强度降低,而超过按重量计60%的量可能导致滞后损耗增加。聚合物可以是芳香族乙烯基单体的无规共聚物或嵌段共聚物,并且优选地按重量计40%或更多的芳香族乙烯基单体单元单一连接,且按重量计10%或更少是八个或更多个依次连接的芳香族乙烯基单体的聚合“嵌段”(依次连接的芳香族乙烯基单元的长度可以通过Tanaka等开发的臭氧分解-凝胶渗透色谱法(Polymer,第22卷,第1721-1723页(1981))测量。该范围外的共聚物倾向于表现出增加的滞后损耗。

[0188] 尽管对聚合物的共轭二烯部分的1,2-键和/或3,4-键的含量(下文称为“乙烯基键含量”)没有明确限制,但是对于大部分应用,乙烯基键含量小于按重量计90%,特别优选小于按重量计80%(基于聚合物的总重量)。如果聚合物中的乙烯基含量超过按重量计90%,所得产物可能表现出降低的抗拉强度和耐磨性和相对大的滞后损耗。

[0189] 单体

[0190] 本发明聚合物的制备中使用的单体选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物。

[0191] 合适的共轭烯烃包括共轭二烯,例如1,3-丁二烯、2-烷基-1,3-丁二烯、异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-庚二烯、1,3-辛二烯、2-甲基-2,4-戊二烯、环戊二烯、2,4-己二烯和1,3-环辛二烯及其两种或更多种的组合。1,3-丁二烯和异戊二烯是优选的共轭烯烃,且1,3-丁二烯是特别优选的。

[0192] 合适的芳香族乙烯基化合物包括苯乙烯,C₁₋₄烷基取代的苯乙烯,例如2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和二苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、乙烯基苄基二甲胺、(4-乙烯基苄基)二甲基氨基乙基醚、N,N-二甲基氨基乙基苯乙烯、叔丁氧基苯乙烯和乙烯基吡啶及其两种或更多种的组合。苯乙烯是特别优选的芳香族乙烯基化合物。

[0193] 除了上述共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物外,可以使用选自烯烃和非共轭二烯的一种或多种单体,例如C₂-C_{20 α} -烯烃和非共轭C₄-C₂₀二烯,特别是降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、4-乙烯基环己烯和二乙烯基苯,包括1,2-二乙烯

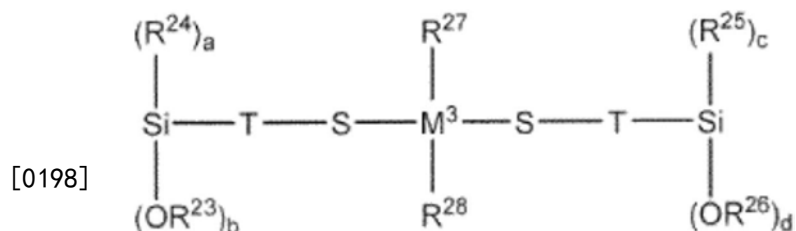
基苯、1,3-二乙烯基苯和1,4-二乙烯基苯。

[0194] 在一个实施方案中,二乙烯基苯(包括1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯和1,4-二乙烯基苯)的量为1mol%或更少(基于用于制备聚合物的单体的总摩尔量)。

[0195] 链端改性剂

[0196] 为了进一步控制聚合物特性,可以使用一种或多种链端改性剂(或简称为“改性剂”)来与本发明聚合物中的聚合物链的末端反应。通常,硅烷-硫化物 ω 链端改性剂(例如,WO 2007/047943、WO 2009/148932、US 6,229,036和US 2013/0131263中公开的,其各自通过引用整体并入本文)可以用于此目的,即,与通过本发明聚合引发剂化合物和作为单体组分的共轭烯烃或芳香族乙烯基化合物的反应获得的聚合物(活性阴离子聚合物)反应。

[0197] 在一个优选实施方案中,链端改性剂选自由下式8、9、10、11、12、13、14、15和16表示的一种或多种链端改性剂及其路易斯碱加合物。



式 8

[0199] 在式8中, M^3 是硅原子或锡原子;

[0200] T是至少二价,并且选自(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)烷基芳基和(C₁-C₁₈)烷基,其中每个基团任选地被选自二(C₁-C₇烃基)氨基、双(三(C₁-C₁₂烷基)甲硅烷基)氨基、三(C₁-C₇烃基)甲硅烷基、(C₇-C₁₈)烷基芳基和(C₆-C₁₈)芳基的一个或多个基团取代;

[0201] R^{23} 和 R^{26} 各自独立地选自(C₁-C₄)烷基;

[0202] R^{24} 、 R^{25} 、 R^{27} 和 R^{28} 各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基和(C₇-C₁₈)烷基芳基;

[0203] a和c各自独立地选自0、1和2;b和d各自独立地选自1、2和3;a+b=3;并且c+d=3。

[0204] 式8链端改性剂的具体优选种类包括以下化合物及其相应的路易斯碱加合物:

[0205] (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃,

[0206] (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃,

[0207] (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃,

[0208] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,

[0209] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,

[0210] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,

[0211] (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr),

[0212] (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃,

[0213] (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃,

[0214] (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,

[0215] (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,

[0216] (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,

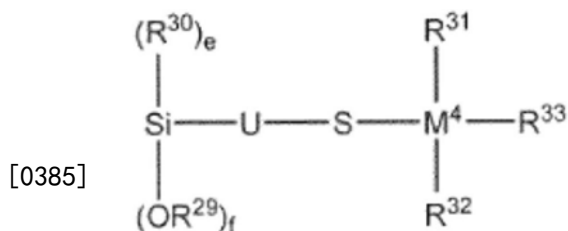
[0217] (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,

- [0218] (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
[0219] (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
[0220] (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
[0221] (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
[0222] (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
[0223] (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
[0224] (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
[0225] (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
[0226] (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
[0227] (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
[0228] (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
[0229] (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
[0230] (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
[0231] (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
[0232] (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
[0233] (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
[0234] (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
[0235] (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
[0236] (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
[0237] (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
[0238] (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
[0239] (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
[0240] (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
[0241] (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
[0242] (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
[0243] (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
[0244] (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
[0245] (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
[0246] (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
[0247] (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
[0248] (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
[0249] (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
[0250] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
[0251] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
[0252] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
[0253] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
[0254] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
[0255] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
[0256] (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),

- [0296] (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃,
- [0297] (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃,
- [0298] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
- [0299] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
- [0300] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
- [0301] (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃,
- [0302] (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃,
- [0303] (prO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃,
- [0304] (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,
- [0305] (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,
- [0306] (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,
- [0307] (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
- [0308] (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
- [0309] (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
- [0310] (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
- [0311] (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
- [0312] (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
- [0313] (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
- [0314] (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
- [0315] (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
- [0316] (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
- [0317] (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
- [0318] (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
- [0319] (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
- [0320] (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
- [0321] (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
- [0322] (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
- [0323] (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
- [0324] (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
- [0325] (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
- [0326] (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
- [0327] (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
- [0328] (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
- [0329] (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
- [0330] (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
- [0331] (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
- [0332] (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
- [0333] (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
- [0334] (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,

- [0335] (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
- [0336] (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
- [0337] (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
- [0338] (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
- [0339] (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
- [0340] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
- [0341] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
- [0342] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
- [0343] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
- [0344] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
- [0345] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
- [0346] (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
- [0347] (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
- [0348] (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
- [0349] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
- [0350] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
- [0351] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
- [0352] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
- [0353] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
- [0354] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
- [0355] (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me),
- [0356] (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me),
- [0357] (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me),
- [0358] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
- [0359] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
- [0360] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
- [0361] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
- [0362] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
- [0363] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
- [0364] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
- [0365] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
- [0366] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
- [0367] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
- [0368] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
- [0369] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
- [0370] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
- [0371] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
- [0372] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
- [0373] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),

- [0374] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 [0375] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 [0376] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 [0377] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 [0378] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 [0379] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 [0380] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 [0381] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 [0382] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 [0383] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 [0384] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me)。

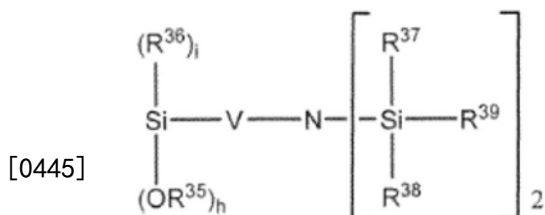


式 9

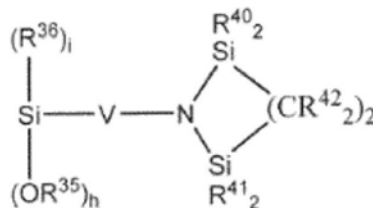
- [0386] 在式9中, M⁴是硅原子或锡原子;
 [0387] U是至少二价, 并且选自 (C₆-C₁₈) 芳基、(C₇-C₁₈) 烷基芳基和 (C₁-C₁₈) 烷基, 其中每个基团任选地被选自二 (C₁-C₇烃基) 氨基、双 (三 (C₁-C₁₂烷基) 甲硅烷基) 氨基、三 (C₁-C₇烃基) 甲硅烷基、(C₇-C₁₈) 烷基芳基和 (C₆-C₁₈) 芳基的一个或多个基团取代;
 [0388] R²⁹独立地选自 (C₁-C₄) 烷基、(C₆-C₁₈) 芳基和 (C₇-C₁₈) 烷基芳基;
 [0389] R³¹、R³²和R³³各自独立地选自 (C₁-C₁₈) 烷基、(C₁-C₁₈) 烷氧基、(C₆-C₁₈) 芳基和 (C₇-C₁₈) 烷基芳基;
 [0390] R³⁰独立地选自 (C₁-C₁₈) 烷基、(C₁-C₁₈) 烷氧基、(C₆-C₁₈) 芳基、(C₇-C₁₈) 烷基芳基和 R³⁴-(C₂H₄O)_g-O-, 其中R³⁴选自 (C₅-C₂₃) 烷基、(C₅-C₂₃) 烷氧基、(C₆-C₁₈) 芳基和 (C₇-C₂₅) 烷基芳基, 并且g选自4、5和6;
 [0391] e选自0、1和2; f选自1、2和3; 并且e+f=3。
 [0392] 式9链端改性剂的具体优选种类包括以下化合物及其相应的路易斯碱加合物:
 [0393] (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃,
 [0394] (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃,
 [0395] (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃,
 [0396] (EtO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃,
 [0397] (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
 [0398] (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
 [0399] ((MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
 [0400] (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
 [0401] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃,

- [0402] (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃,
- [0403] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃,
- [0404] (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃,
- [0405] (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃,
- [0406] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
- [0407] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
- [0408] ((MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
- [0409] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
- [0410] (MeO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃,
- [0411] (PrO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃,
- [0412] (MeO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃,
- [0413] (PrO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃,
- [0414] (MeO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃,
- [0415] (BuO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
- [0416] (EtO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
- [0417] (BuO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, ((MeO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
- [0418] (EtO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
- [0419] (BuO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃,
- [0420] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃,
- [0421] (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃,
- [0422] (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃,
- [0423] (PrO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,
- [0424] (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,
- [0425] (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, ((MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃,
- [0426] (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃,
- [0427] (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃,
- [0428] (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃,
- [0429] (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃,
- [0430] (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃- (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃,
- [0431] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃,
- [0432] (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,
- [0433] (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,

- [0434] $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{EtO})_2(\text{Me})\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0435] $(\text{PrO})_2(\text{Me})\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{BuO})_2(\text{Me})\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0436] $(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{EtO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{PrO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0437] $(\text{BuO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0438] $(\text{EtO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{PrO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0439] $(\text{BuO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{EtO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0440] $(\text{PrO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{BuO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0441] $(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CMe}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{EtO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CMe}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0442] $(\text{PrO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CMe}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{BuO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CMe}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0443] $(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$, $(\text{EtO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$,
- [0444] $(\text{PrO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$ and $(\text{BuO})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiEt}_3$.



式 10



式 11

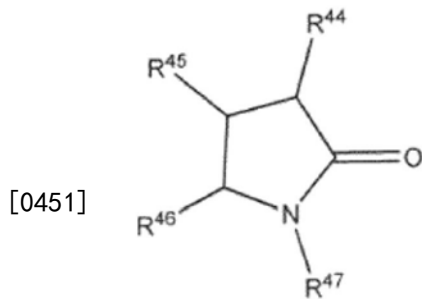
[0446] 在式10和11中,V是至少二价,并且选自(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)烷基芳基和(C₁-C₁₈)烷基,其中每个基团任选地被选自二(C₁-C₇烃基)氨基、双(三(C₁-C₁₂烷基)甲硅烷基)氨基、三(C₁-C₇烃基)甲硅烷基、(C₇-C₁₈)烷基芳基和(C₆-C₁₈)芳基的一个或多个基团取代;

[0447] R³⁵独立地选自(C₁-C₄)烷基、(C₆-C₁₈)芳基和(C₇-C₁₈)烷基芳基;

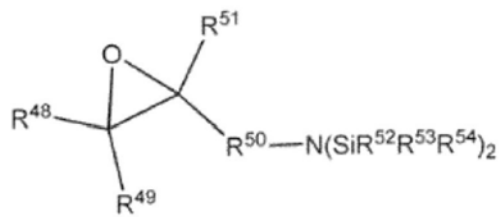
[0448] R³⁷、R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹和R⁴²各自独立地选自(C₁-C₁₈)烷基、(C₁-C₁₈)烷氧基、(C₆-C₁₈)芳基和(C₇-C₁₈)烷基芳基;

[0449] R³⁶独立地选自(C₁-C₁₈)烷基、(C₁-C₁₈)烷氧基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)烷基芳基和R⁴³-(C₂H₄)_j-O-,其中R⁴³选自(C₅-C₂₃)烷基、(C₅-C₂₃)烷氧基、(C₆-C₁₈)芳基和(C₇-C₂₅)烷基芳基;并且j选自4、5和6;

[0450] i选自0、1和2;h选自1、2和3;并且i+h=3。



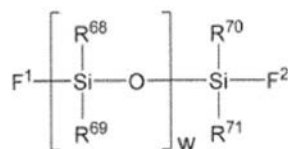
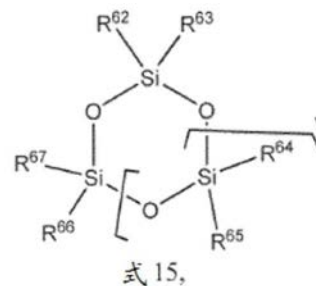
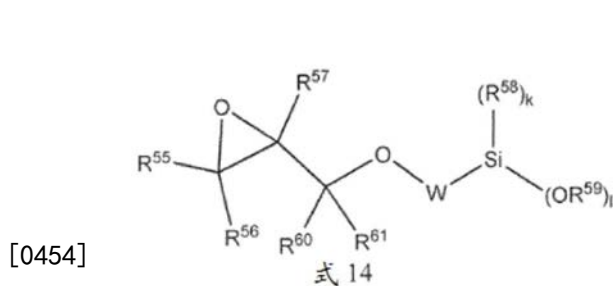
式 12



式 13,

[0452] 在式12和13中, R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 和 R^{54} 各自独立地选自氢、(C₁-C₁₆)烷基、(C₆-C₁₆)芳基和(C₇-C₁₆)烷基芳基;以及

[0453] R^{50} 是至少二价,并且选自(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)烷基芳基和(C₁-C₁₈)烷基,其中每个基团任选地被选自二(C₁-C₇烷基)氨基、双(三(C₁-C₁₂烷基)甲硅烷基)氨基、三(C₁-C₇烷基)甲硅烷基、(C₇-C₁₈)烷基芳基和(C₆-C₁₈)芳基的一个或多个基团取代。



[0455] 在式14、15和16中, R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 和 R^{71} 各自独立地选自氢、(C₁-C₁₆)烷基、(C₆-C₁₆)芳基和(C₇-C₁₆)烷基芳基;

[0456] R^{59} 选自(C₁-C₄)烷基、(C₆-C₁₈)芳基和(C₇-C₁₈)烷基芳基;

[0457] W是至少二价,并且选自(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)烷基芳基和(C₁-C₁₈)烷基,其中每个基团任选地被选自二(C₁-C₇烷基)氨基、双(三(C₁-C₁₂烷基)甲硅烷基)氨基、三(C₁-C₇烷基)甲硅烷基、(C₇-C₁₈)烷基芳基和(C₆-C₁₈)芳基的一个或多个基团取代;

[0458] k选自0、1和2; l选自1、2和3; k+l=3; 并且v选自1至20;

[0459] F^1 和 F^2 独立地选自氢、羟基、氯、溴、碘、 $-\text{SiR}^{52}\text{R}^{53}\text{R}^{54}$,其中 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 是相同的或不同的并且为如对于式12和13所定义、乙烯基、(C₆-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)烷基芳基和(C₁-C₁₆)烷基,其中每个烷基任选地被选自羟基、二(C₁-C₇烷基)氨基、双(三(C₁-C₁₂烷基)甲硅烷基)氨基和环氧基的一个或多个基团取代。

[0460] 如果超过一种链端改性剂被用于链端改性目的,可以将链端改性剂相继加入到活性阴离子聚合物的溶液中,或者可以将它们混合到一起然后将所得混合物加入到活性阴离子聚合物的溶液中。

[0461] 在聚合期间链端改性剂可以间歇地(或者以定期或者不定期间隔)添加或者连续添加,但是优选地以超过80%的聚合转化率添加,更优选地以超过90%的转化率添加。优选地,大量聚合物链端在与链端改性剂反应之前未终止,即,存在活性聚合物链端并且其能够与改性剂反应。链端改性反应可以发生在添加任何偶联剂之前、之后或期间。优选地,链端改性反应在添加任何偶联剂之后完成。参见,例如,WO 2009/148932,其通过引用并入本文。

[0462] 在一个实施方案中,如通过GPC所测定的,超过20%、优选超过35%、甚至更优选超过50%的在聚合过程期间形成的聚合物链在聚合物链端改性过程中与链端改性剂相连接。

[0463] 在一个实施方案中,如通过GPC所测定的,超过50%、优选超过60%、甚至更优选超过75%的本发明活性聚合物(在偶联反应后依然保留)与链端改性剂反应。

[0464] 链端改性过程

[0465] 本发明的聚合引发剂与单体反应以形成本发明的“ ω, ω' -碳阴离子”活性聚合物分子。至少一种活性聚合物分子与至少一当量的链端改性剂的反应得到改性聚合物分子。如果线性聚合物分子的两个聚合物链端(包括两个 ω, ω' -碳阴离子聚合物链端位置)均被链端改性剂改性,则形成 ω, ω' -二改性的线性聚合物分子。因此,每个碳阴离子聚合物链端与一当量的链端改性剂反应。如果偶联剂(如本文所述)与碳阴离子聚合物链端位置的一者或两者反应,则形成支化改性聚合物分子。这也可以在当将能够与不只一个生长的聚合物链反应的单体(例如二乙烯苯)在聚合的任何时间添加到聚合混合物中时形成。

[0466] 链端改性剂可以不经稀释直接添加到聚合物溶液中,然而以溶解态添加改性剂(例如在惰性溶剂(例如,环己烷)中)可能是有利的。添加到聚合中的链端改性剂的量可以根据单体种类、偶联剂、链端改性剂、反应条件和期望的聚合物性能而改变,但是对于每摩尔当量的引发剂化合物中的碱金属而言通常为0.1至5摩尔当量、优选0.2至4.0摩尔当量、并且最优选为0.5至3.0摩尔当量。聚合物链端改性反应可以在0°C至150°C、优选15°C至120°C、甚至更优选40°C至100°C的温度范围下进行。对于链端改性反应的持续时间没有限制。但是,对于经济的聚合过程,例如在分批聚合过程的情况下,链端改性反应通常在添加改性剂后约5至60分钟终止。

[0467] 用于制备本发明的改性聚合物的方法包括至少以下步骤A至C。

[0468] 步骤A:使由式1、5、6、17、18或19(各自如本文所定义)、优选由式6、17、18或19表示的本发明的聚合引发剂在聚合溶剂中与一种或多种可聚合单体反应,所述可聚合单体选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物,优选地选自丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、 α -甲基苯乙烯及其组合。合适的聚合溶剂包括非极性脂肪族和非极性芳香族溶剂,优选己烷、庚烷、丁烷、戊烷、isopar、环己烷、甲苯和苯。

[0469] 步骤B:任选地使步骤A反应产物的聚合物分子的一部分与至少一种偶联剂反应,所述偶联剂选自: SnCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ 、 R_1SnCl_3 、 SiCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$ 、 R_1SiCl_3 、 $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$ 、 $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ 和 $\text{Si}(\text{OEt})_4$,其中 R_1 是烃基,优选烷基。

[0470] 步骤C:使步骤A或B的反应产物与至少一种链端改性剂反应以形成链端改性聚合物,所述链端改性剂优选地选自式8、9、10、11、12、13、14、15和16(如本文所述)。

[0471] 无规化剂

[0472] 除了优选地用于形成本发明聚合引发剂化合物的路易斯碱外,可任选地向聚合混

合物中加入额外的路易斯碱以调节二烯型均聚物、共聚物或三聚物的共轭二烯部分的微结构(例如,乙烯基键的含量),或者调节含共轭二烯单体的共聚物或三聚物中芳香族乙烯基化合物的组成分布,从而充当无规化剂组分。额外的路易斯碱是例如醚化合物,例如乙醚、二正丁基醚、乙二醇乙醚、乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇乙醚、丙二醇二丁基醚、烷基四氢呋喃基醚,例如甲基四氢呋喃基醚、乙基四氢呋喃基醚、丙基四氢呋喃基醚、丁基四氢呋喃基醚、己基四氢呋喃基醚、辛基四氢呋喃基醚、四氢呋喃、2,2-双(四氢糠基)丙烷、双(四氢糠基)缩甲醛、四氢糠基醇的甲基醚、四氢糠基醇的乙基醚、四氢糠基醇的丁基醚、 α -甲氧基四氢呋喃、二甲氧基苯和二甲氧基乙烷,以及叔胺化合物,例如三乙胺的丁基醚、吡啶、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二哌啶乙烷、N,N-二乙基乙醇胺的甲基醚、N,N-二乙基乙醇胺的乙基醚和N,N-二乙基乙醇胺。

[0473] 偶联剂

[0474] 本发明的聚合引发剂化合物可任选地与一种或多种偶联剂反应以形成支化聚合物。

[0475] 偶联剂包括四氯化锡、四溴化锡、四氟化锡、四碘化锡、四氯化硅、四溴化硅、四氟化硅、四碘化硅、烷基锡和烷基硅三卤化物或二烷基锡和二烷基硅二卤化物。与锡或硅四卤化物偶联的聚合物具有最多四个臂,与烷基锡和烷基硅三卤化物偶联的聚合物具有最多三个臂,与二烷基锡和二烷基硅二卤化物偶联的聚合物具有最多两个臂。六卤代二硅烷或六卤代二硅氧烷也可用作偶联剂,得到具有最多六个臂的聚合物。可用的锡和硅卤化物偶联剂包括: SnCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ 、 R_1SnCl_3 、 SiCl_4 、 R_1SiCl_3 、 $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ 和 $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$,其中 R_1 是烷基,优选烷基。锡和硅醇盐偶联剂的实例还包括: $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ 和 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 。最优的偶联剂是: SnCl_4 、 SiCl_4 、 $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 和 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 。

[0476] 偶联剂可以在聚合期间间歇地(或以定期或不定期间隔)添加或者连续添加,但是优选地以超过80%的聚合转化率添加,更优选地以超过90%的转化率添加。偶联剂通常仅在已经实现了高转化度之后添加。

[0477] 例如,在期望不对称偶联的情况下,可以在聚合期间连续添加偶联剂。这样的连续添加通常在与发生大部分聚合的区域分开的反应区进行。偶联剂可以在烃溶液中(例如,环己烷中)添加到聚合混合物中,通过适当混合用于分布和反应。通常,每4.0摩尔活性阴离子聚合物链端使用0.01至2.0摩尔、优选0.02至1.5摩尔、更优选0.04至0.6摩尔的偶联剂。

[0478] 优选地,在与偶联剂反应之前大量聚合物链端未终止,即,存在活性聚合物链端并且其能够在聚合物链偶联反应中与偶联剂反应。偶联反应发生在添加任何链端改性剂之前、之后或期间。偶联反应优选在添加链端改性剂之前完成。在一些实施方案中,如通过GPC所测定的,在添加链端改性剂之前5%至20%的活性聚合物链端已经与偶联剂反应。在其他实施方案中,在添加链端改性剂之前20%至35%的活性聚合物链端已经与偶联剂反应。在另一个实施方案中,在添加链端改性剂之前35%至50%的活性聚合物链端已经与偶联剂反应。

[0479] 不同偶联剂的组合如 Bu_2SnCl_2 和 SnCl_4 ; Me_2SiCl_2 和 $\text{Si}(\text{OMe})_4$; Me_2SiCl_2 和 SiCl_4 ; SnCl_4 和 $\text{Si}(\text{OMe})_4$; SnCl_4 和 SiCl_4 也可用于与聚合物链偶联。特别可取的是在含有二氧化硅和碳黑二者的轮胎面化合物中使用锡和硅偶联剂的组合。在这种情况下,锡和硅化合物的

摩尔比通常将在20:80至95:5的范围内;更通常为40:60至90:10,并且优选60:40至85:15。最通常地,每100克聚合物使用约0.001至4.5mmol的量的偶联剂。通常优选每100克聚合物使用约0.05至约0.5mmol的偶联剂以获得期望的门尼粘度以及能够对其余活性聚合物部分进行随后的链端官能化。更大的量倾向于产生含有末端反应性基团的聚合物或者不充分偶联,并且仅能够进行不充分的链端改性。

[0480] 聚合物偶联反应可以在0°C至150°C、优选15°C至120°C、甚至更优选40°C至100°C的温度范围下进行。对于偶联反应的持续时间没有限制。但是,对于经济的聚合过程,例如在分批聚合过程的情况下,偶联反应通常在添加偶联剂后约5至60分钟终止。

[0481] 制备聚合物的方法

[0482] 根据本发明第四个方面制备聚合物的方法包括以下物质反应的步骤:

[0483] i) 式1聚合引发剂或者其路易斯碱加合物,和

[0484] ii) 至少一种可聚合单体,其选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物。

[0485] 在制备聚合物的方法的特定实施方案中,聚合引发剂是选自如本文在聚合引发剂的描述中所定义的实施方案和优选实施方案。

[0486] 在被称为“实施方案5”的一个制备本发明聚合物的方法的实施方案中,聚合引发剂是式5化合物或者其路易斯碱加合物,如本文在聚合引发剂的描述中作为“实施方案1”所定义,包括其实施方案和优选实施方案。

[0487] 在制备聚合物的方法的另一个实施方案中,聚合引发剂是式6化合物或者其路易斯碱加合物,如本文在聚合引发剂的描述中作为“实施方案2”所定义,包括其实施方案和优选实施方案。

[0488] 在制备聚合物的方法的另一个实施方案中,聚合引发剂选自式17、18和19化合物或者其路易斯碱加合物,如本文在聚合引发剂的描述中所定义,包括其实施方案和优选实施方案。

[0489] 在一个优选实施方案中,制备改性聚合物的方法包括以下步骤:

[0490] 首先使式1聚合引发剂(包括式5、6、17、18和19及其实施方案)或者其路易斯碱加合物与选自共轭烯烃和芳香族乙烯基化合物的至少一种可聚合单体反应,从而形成 ω , ω' -二价阴离子活性聚合物,以及

[0491] 使所述 ω , ω' -二价阴离子活性聚合物进一步与下文所述链端改性剂化合物反应,从而形成在至少两个聚合物链端改性的改性聚合物,如 ω , ω' -改性聚合物。

[0492] 制备聚合物的方法通常作为溶液聚合(其中形成的聚合物基本上可溶于反应混合物)或者作为悬浮/浆液聚合(其中形成的聚合物基本上可溶于反应介质)在聚合溶剂中进行。合适的聚合溶剂包括非极性脂肪族和非极性芳香族溶剂,优选己烷、庚烷、丁烷、戊烷、isopar、环己烷、甲苯和苯。溶液聚合通常在较低压力下进行,优选10MPa以下,优选地在0°C至120°C的温度范围下进行。聚合通常在分批、连续或半连续聚合条件下进行。

[0493] WO 2009/148932(其通过引用完全地并入本文)中描述了关于聚合工艺的一般适用信息,这些工艺包括:聚合引发剂化合物;极性配位化合物和促进剂,各自增加引发剂的反应性、无规地排列芳香族乙烯基化合物、无规地排列引入到聚合物中的1,2-聚丁二烯或1,2-聚异戊二烯或3,4-聚异戊二烯单元;每种化合物的量;单体;以及合适的工艺条件。

[0494] 根据本发明制备聚合物的方法通常在反应溶剂中提供本发明的聚合物,包括改性

聚合物,任选地连同额外的(非发明的)未改性线性、支化和偶联的聚合物分子和额外的(非发明的)改性聚合物分子,其中所有聚合物分子由在聚合物聚合过程中形成的活性聚合物链制备。本发明的改性聚合物分子可以使用本文所述改性剂通过活性聚合物的改性形成。额外的(非发明的)未改性聚合物分子和额外的(非发明的)改性聚合物分子不与本发明的引发剂化合物连接并且可能是使用(非发明的)含有极性基团的引发剂化合物、活性聚合物链终止或链端改性反应、链转移反应或活性聚合物链偶联反应的结果,后者任选地通过使用一种或多种本文所述偶联剂来进行。“额外的未改性聚合物分子”或“额外的改性聚合物分子”构成了由于聚合过程而形成的以及在从聚合过程中移除溶剂后保留的组分。本发明的聚合物或改性聚合物通常构成本发明方法中产生的总聚合物的按重量计至少10%,优选地按重量计至少40%,更优选地按重量计至少60%,最优选地按重量计至少80%。相比之下,额外的改性或未改性聚合物通常构成本发明方法中产生的总聚合物的按重量计1%或更多,典型地按重量计5%或更多,甚至更典型地按重量计10%或更多。

[0495] 聚合物组合物

[0496] 根据本发明第五个方面的第一聚合物组合物包含本发明的聚合物(包括改性聚合物)和一种或多种另外的组分,所述另外的组分选自:(i)添加到用于制备聚合物的聚合过程中的组分或者由聚合过程形成的组分,以及(ii)在从聚合过程中除去溶剂后保留的组分。通常,第一聚合物组合物是制备聚合物的方法的无溶剂所得物,其还包括选自油(增量油)、稳定剂和另外的(非发明的)聚合物的组分。合适的油如本文所定义。所述另外的聚合物可以在溶液中单独制备,例如在不同的聚合反应器中,并且可以在用于所述聚合物的聚合物生产过程完成之前加入到反应器中。

[0497] 在从聚合过程中移除溶剂和过程水之后获得的本发明第一聚合物组合物优选具有至多150的门尼粘度(ML 1+4,100°C,如根据ASTM D 1646(2004)使用Monsanto MV2000仪器所测量),优选为20至120,更优选30至100。如果聚合物组合物的门尼粘度超过150,则可能不利地影响加工性,如通过密炼机中的填料合并和生热、在滚碎机上的捆扎、挤出速率、挤出物离模膨胀、光滑度等反映,这是因为轮胎制造商使用的混合机器未被设计成加工此类高门尼橡胶等级,并且加工成本增加。在一些情况下,小于20的门尼粘度可能不是优选的,因为未交联聚合物的粘着性和冷流增加,导致加工困难,湿强度差和储存期间尺寸稳定性差。在其他情况下,当聚合物组合物用作聚合物配方中的软化剂、增容剂或加工助剂时,小于20的门尼粘度可能是优选的。

[0498] 在从聚合过程中移除溶剂后获得的聚合物组合物的优选分子量分布(通过重均分子量和数均分子量的比率(M_w/M_n)反映)的范围为1.0至10.0,优选1.1至8.0,更优选1.2至4.5。

[0499] 在第一组合物中,存在的聚合物优选由聚合反应中获得的聚合物的按重量计至少15%,更优选按重量计至少30%,甚至更优选按重量计至少45%组成。聚合物的其余量由上述另外的聚合物组成。合适的聚合物的实例在W0 2009/148932中识别,并且优选地包括苯乙烯-丁二烯共聚物、天然橡胶、聚异戊二烯和聚丁二烯。可取的是此类另外的聚合物具有在20至150,优选30至100的范围内的门尼粘度(ML 1+4,100°C,如根据ASTM D 1646(2004)所测量)。

[0500] 根据本发明第六个方面的第二聚合物组合物包含本发明的聚合物(包括改性聚合

物)和一种或多种填料。第二聚合物组合物通常是涉及本发明聚合物和一种或多种填料的机械混合过程的所得物。其通常包含添加到并且与聚合物或第一聚合物组合物机械混合的组分。

[0501] 第一和第二聚合物组合物可任选地进一步包含至少一种下文进一步定义的硫化剂。

[0502] 包含填料的第二聚合物组合物可以通过在捏合机中在140°C至180°C下捏合第一聚合物组合物来制备,所述第一聚合物组合物任选地包含选自油、稳定剂和另外的聚合物的一种或多种组分,以及一种或多种填料。

[0503] 或者,第二聚合物组合物可以通过在捏合机中在140°C至180°C下捏合第一聚合物组合物和一种或多种填料以形成“第一阶段”第二组合物来制备。“第一阶段”第二组合物的形成可以包括一个或多个混合步骤,优选2至7个混合步骤。冷却后,将硫化剂如硫磺、硫化促进剂、任选的氧化锌等加入到“第一阶段”第二组合物中,并且使用Brabender混合器、Banbury混合器或开炼机将所得“第二阶段”第二组合物混合以形成期望形状。

[0504] 油

[0505] 一种或多种油可以与未交联聚合物组合使用以降低粘度或门尼值或者提高第一聚合物组合物的加工性以及(硫化的)第二聚合物组合物的各种性能性质。

[0506] 根据本教导,油可以在聚合物制备过程结束之前加入到聚合物中并且作为第一或第二聚合物组合物制备过程的单独组分。对于油的代表性实例和分类,参见WO 2009/148932和US 2005/0159513,其各自通过引用整体并入本文。

[0507] 代表性油包括MES(适度萃取溶剂合物,Mild Extraction Solvate)、RAE(残余芳香族提取物,Residual Aromatic Extract)(包括T-RAE(经处理的芳香族提取物)和S-RAE、DAE(馏出物芳香族提取物,Distillate Aromatic Extract)(包括TDAE(经处理的馏出物芳香族提取物))和NAP(轻和重环烷油,包括Nytex 4700、Nytex 8450、Nytex 5450、Nytex 832、Tufflo 2000和Tufflo 1200)。此外,天然油,包括植物油也可以用作增量油。代表性油还包括这些油的官能化的变化形式,特别是环氧化油或羟化油。油可以包含不同浓度的多环芳香族化合物、链烷烃(paraffinic)、环烷烃(naphthenic)和芳香烃,并且可能具有不同的玻璃化转变温度。

[0508] 加工助剂

[0509] 可以将加工助剂任选地添加到第一聚合物组合物中。通常添加它们以降低粘度。因此,缩短混合周期和/或减少混合步骤数,并因此消耗较少能量和/或在橡胶化合物挤出过程期间取得较高生产量,代表性加工助剂描述于Rubber Handbook,SGF,The Swedish Institution of Rubber Technology 2000和Werner Kleemann,Kurt Weber,Elastverarbeitung-Kennwerte und Berechnungsmethoden,Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie(Leipzig,1990)中,其各自通过引用整体并入本文。代表性加工助剂的实例特别包括:

[0510] (A) 脂肪酸,包括油酸、priolene、pristerene和硬脂酸;

[0511] (B) 脂肪酸盐,包括Aktiplast GT、PP、ST、T、T-60、8、F;Deoflow S;Kettlitz Dispergator FL、FL Plus;Dispergum 18、C、E、K、L、N、T、R;Polyplastol 6、15、19、21、23;Struktol A50P、A60、EF44、EF66、EM16、EM50、WA48、WB16、WB42、WS180、WS280和ZEHDL;

[0512] (C) 分散剂,包括Aflux 12、16、42、54、25;Deoflow A、D;Deogum 80;Deosol H;Kettlitz Dispergator DS、KB、OX;Kettlitz-Mediaplast 40、50、Pertac/GR;Kettlitz-Dispergator SI;Struktol FL和WB 212;以及

[0513] (D) 用于高活性白色填料的分散剂,包括Struktol W33和WB42。

[0514] 填料

[0515] 本发明的第二组合物包含一种或多种充当增强剂的填料。合适的填料的实例包括碳黑(包括导电碳黑)、碳纳米管(CNT)(包括离散CNT、中空碳纤维(HCF)和具有一个或多个官能团如羟基、羧基和羰基的改性CNT)、石墨、石墨烯(包括离散石墨烯片)、二氧化硅、碳-二氧化硅双相填料、粘土(层状硅酸盐,包括剥离型纳米粘土和有机粘土)、碳酸钙、碳酸镁、木质素、无定形填料,例如玻璃颗粒基填料、淀粉基填料,及其组合。合适的填料的另外的实例描述于W0 2009/148932中,其通过引用完全并入本文。

[0516] 合适的碳黑的实例包括通过炉法常规制备的那种,例如,氮吸附比表面积为50-200m²/g, DBP油吸附为80-200ml/100克,例如FEF、HAF、ISAF或SAF级的碳黑,以及导电碳黑。在一些实施方案中,使用高凝聚型碳黑。每100重量份的总聚合物通常使用2至100重量份、或5至100重量份、或10至100重量份、或10至95重量份的量的碳黑。

[0517] 合适的二氧化硅填料的实例包括湿法二氧化硅、干法二氧化硅和合成硅酸盐型二氧化硅。具有小颗粒粒径和高表面积的二氧化硅表现出高增强效果。小直径高凝聚型二氧化硅(即,具有大的表面积和高的油吸收率)在聚合物组合物中表现出良好的分散性,得到优秀的加工性。按照初级粒径二氧化硅的平均粒径可以为5至60nm,或10至35nm。二氧化硅颗粒的比表面积(通过BET法测量)可以为35至300m²/g。每100重量份的总聚合物通常使用10至100重量份、或30至100重量份、或30至95重量份的量的二氧化硅。

[0518] 二氧化硅填料可以与其他填料组合使用,其他填料包括碳黑、碳纳米管、碳-二氧化硅双相填料、石墨烯、石墨、粘土、碳酸钙、碳酸镁及其组合。

[0519] 碳黑和二氧化硅可以一起添加,在这种情况下,每100重量份的总聚合物的碳黑和二氧化硅的总量为30至100重量份或30至95重量份。

[0520] 碳-二氧化硅双相填料是所谓的二氧化硅涂覆碳黑,其通过在碳黑表面上涂覆二氧化硅制备,并且可以以商标CRX2000、CRX2002或CRX2006(Cabot Co.的产品)商购获得。碳-二氧化硅双相填料以与上文关于二氧化硅描述的相同量添加。

[0521] 硅烷偶联剂

[0522] 在一些实施方案中,将硅烷偶联剂(用于聚合物和填料的增容)添加到包含本发明聚合物以及二氧化硅、层状硅酸盐(例如,麦羟硅钠石)或碳-二氧化硅双相填料的组合物中。对于100重量份二氧化硅和/或碳-二氧化硅双相填料的总量,添加的硅烷偶联剂的通常的量为约1至约20重量份,且在一些实施方案中为约5至约15重量份。

[0523] 硅烷偶联剂可以根据Fritz *Röthemeyer*, Franz Sommer: *Kautschuk Technologie*, (Carl Hanser Verlag 2006)分类:

[0524] (A) 双官能化硅烷,包括Si230((EtO)₃Si(CH₂)₃Cl)、Si225((EtO)₃SiCH=CH₂)、A189((EtO)₃Si(CH₂)₃SH), [(EtO)₃Si(CH₂)₃S_x(CH₂)₃Si(OEt)₃], 其中x=3.75(Si69)或2.35(Si75), Si264((EtO)₃Si-(CH₂)₃SCN)和Si363((EtO)Si((CH₂-CH₂-O)₅(CH₂)₁₂CH₃)₂(CH₂)₃SH)(Evonic Industries AG)、3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT)和

[0525] (B) 单官能硅烷,包括Si203 ((EtO)₃-Si-C₃H₇) 和Si208 ((EtO)₃-Si-C₈H₁₇)。

[0526] 硅烷偶联剂的另外合适的实例在WO 2009/148932中给出,包括双-(3-羟基-二甲基甲硅烷基-丙基)四硫化物、双-(3-羟基-二甲基甲硅烷基-丙基)二硫化物、双-(2-羟基-二甲基甲硅烷基-乙基)四硫化物、双-(2-羟基-二甲基甲硅烷基-乙基)二硫化物、3-羟基-二甲基甲硅烷基-丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物和3-羟基-二甲基甲硅烷基-丙基苯并噻唑四硫化物。

[0527] 硫化剂

[0528] 在橡胶制品的生产中常规使用的任何硫化剂都可以用于本发明,并且可以使用两种或更多种硫化剂的组合。

[0529] 硫磺、充当硫供体的含硫化合物、硫促进剂体系和过氧化物是最常见的硫化剂。充当硫供体的含硫化合物的实例包括二硫代二吗啉(DTDM)、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、二硫化四乙基秋兰姆(TETD)和四硫化双五甲撑秋兰姆(DPTT)。硫促进剂的实例包括胺衍生物、胍衍生物、缩醛胺缩合物、噻唑、硫化秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐和硫代磷酸盐。过氧化物的实例包括二叔丁基-过氧化物、二-(叔丁基-过氧-三甲基-环己烷)、双-(叔丁基-过氧-异丙基-)苯、二氯-过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、叔丁基-过氧化异丙苯、二甲基-二(叔丁基-过氧)己烷、二甲基-二(叔丁基-过氧)己炔和丁基-二(叔丁基-过氧)戊酸酯(Rubber Handbook,SGF,The Swedish Institution of Rubber Technolgy 2000)。

[0530] 关于硫化剂的另外的实例和额外信息可以在以下文献中找到:Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology第3版,(Wiley Interscience,N.Y.1982),第20卷,第365-468页,(特别是“Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials”第390-402页)。

[0531] 亚磺酰酰胺型(sulfene amide-type)、胍型或秋兰姆型硫化促进剂可根据需要与硫化剂一起使用。其他添加剂如锌白、硫化助剂、防老化剂、加工助剂等可任选地添加。硫化剂通常以每100重量份总聚合物0.5至10重量份或者在一些实施方案中以1至6重量份的量添加到聚合物组合物中。硫化促进剂的实例及其相对于总聚合物的添加量在WO 2009/148932中给出。

[0532] 硫促进剂体系可以包含或不包含氧化锌。氧化锌优选作为硫促进剂体系的组分使用。

[0533] 硫化聚合物组合物

[0534] 根据本发明第七个方面的硫化聚合物组合物通过硫化包含至少一种硫化剂的第一或第二聚合物组合物获得。由于本发明的硫化弹性体聚合物组合物表现出低滚动阻力、低动态生热和优秀的湿路刹车性能,其非常适合用于制造轮胎、轮胎面、侧壁和轮胎胎体以及其他工业产品,如皮带、软管、减震器和鞋类部件。

[0535] 硫化聚合物组合物是对(i)聚合物和至少一种硫化剂的混合物,(ii)包含至少一种硫化剂的第一聚合物组合物,或(iii)包含至少一种硫化剂的第二聚合物组合物进行的反应性聚合物-聚合物交联形成过程的所得物。因此,反应过程将基本上未交联的聚合物或基本上未交联的聚合物组合物(特别是第一聚合物组合物或第二聚合物组合物,其各自包含至少一种硫化剂)转化成硫化(或交联)聚合物组合物。

[0536] 本发明的交联(硫化)聚合物组合物表现出降低的生热、0°C下降低的回弹性和物

理性质的良好平衡,所述物理性质包括以下一种或多种:耐磨性、抗拉强度、模量和撕裂,同时包含未交联聚合物(硫化前)的组合物保持了良好的加工特性。组合物可用于制备具有更低滚动阻力、更高湿路抓附力、更高冰面抓附力和更低生热同时保持良好耐磨性的轮胎面。

[0537] 对于硫化聚合物而言,基于聚合物的重量,凝胶含量优选大于50重量%,更优选大于75重量%,甚至更优选大于90重量%。凝胶含量可以通过如下确定:在环境温度下使0.2克聚合物在150ml甲苯中溶解24小时,分离不溶物,干燥不溶物并且测量不溶物的量。

[0538] 本发明还提供了包含至少一种由本发明的硫化聚合物组合物形成的组分的制品。所述制品可以是轮胎、轮胎面、轮胎侧壁、汽车零件、鞋类部件、高尔夫球、皮带、垫片、密封件或软管。

[0539] 对于生产车辆轮胎而言,以下另外的聚合物对于与本发明聚合物组合使用特别有益:天然橡胶;包含少于20重量%的1,2-聚丁二烯的低顺式聚丁二烯(LCBR),玻璃化转变温度超过-50°C的乳聚SBR(ESBR)和溶聚SBR(SSBR)橡胶;具有高顺式-1,4-单元含量(>90%)的聚丁二烯橡胶(例如通过使用基于镍、钴、钛、钒、钨或钨的催化剂获得);以及乙烯基含量为0至75%的聚丁二烯橡胶;及其组合;具有高反式-1,4-单元含量(>75%)的聚丁二烯橡胶,或者含有例如5至45重量%苯乙烯并且在共聚物的聚丁二烯部分中具有高反式-1,4-聚丁二烯含量(>75%)的SBR(每一种聚合物,SBR或BR,可以利用一种或多种包含碱土金属化合物的引发剂化合物来获得,所述引发剂化合物例如描述于美国专利No.6,693,160;6,627,715;6,489,415;6,103,842;5,753,579;5,086,136;和3,629,213中,其各自据此通过引用整体并入本文;或者通过使用基于钴的催化剂获得,所述催化剂例如描述于美国专利No.6310152;5,834,573;5,753,761;5,448,002和5,089,574以及美国专利申请公开No.2003/0065114中,其各自据此通过引用整体并入本文;或者通过使用基于钒的催化剂获得,例如描述在EP 1 367 069;JP 11301794和U.S.3,951,936中,其各自通过引用整体并入本文;或者通过使用基于钨的催化剂获得,所述催化剂例如描述于EP 0 964 008,EP 0 924 214和美国专利No.6,184,168;6,018,007;4931376;5,134,199和4,689,368中,其各自据此通过引用整体并入本文)。

[0540] 本发明的组合物还可以用于生产高抗冲聚苯乙烯(HIPS)和丁二烯改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)(参见,例如,WO 2009/148932,其通过引用并入本文)。

[0541] 定义

[0542] 除非另外明确指出,否则本文使用的表达“聚合物”旨在涵盖未改性聚合物和改性(即,链端改性)聚合物两者。

[0543] 本文定义的烷基,不论本身或与其他基团如烷基芳基或烷氧基相关联,都包括直链烷基(例如,甲基(Me)、乙基(Et)、正丙基(Pr)、正丁基(Bu)、正戊基、正己基等)、支链烷基(例如,异丙基、叔丁基等)二者以及环烷基(例如环己基)。

[0544] 本文定义的烷氧基包括甲氧基(MeO)、乙氧基(EtO)、丙氧基(PrO)、丁氧基(BuO)、异丙氧基、异丁氧基、戊氧基等。

[0545] 本文定义的芳基包括苯基、联苯基和其他苯环型化合物。芳基优选地仅包含一个芳环,最优选地包含C₆芳环。

[0546] 本文定义的烷基芳基是指与一个或多个烷基结合的一个或多个芳基的组合,例如为烷基-芳基、芳基-烷基、烷基-芳基-烷基和芳基-烷基-芳基的形式。烷基芳基优选地仅包

含一个芳环,最优选地包含C₆芳环。

实施例

[0547] 提供了以下实施例以进一步举例说明本发明,其不能被理解为限制。它们包括聚合引发剂的制备;硫烷基硅烷(sulfanylsilane)链端改性剂的制备;聚合物的制备和测试;以及未交联聚合物组合物(包括第一和第二聚合物组合物)以及交联或固化的聚合物组合物(也称为硫化聚合物组合物)的制备和测试。除非另外指出,否则所有部分和百分比基于重量表示。术语“过夜”是指约16-18小时的时间。“室温”是指约20℃的温度。聚合在除去水分和氧气的条件下在氮气或氩气气氛下进行。聚合物链的共轭二烯部分中的乙烯基含量通过IR吸收光谱法(Morello法,Bruker Analytic GmbH的IFS 66 FT-IR光谱仪)测定。使用CS₂作为溶胀剂制备IR样品。

[0548] 结合苯乙烯含量:通过IR吸收光谱(Bruker Analytic GmbH的IFS 66 FT-IR光谱仪)制作校准曲线。使用CS₂作为溶胀剂制备IR样品。对于苯乙烯-丁二烯共聚物中结合苯乙烯的IR测定,对4个带进行评估:a) 966cm⁻¹处反式-1,4-聚丁二烯单元的带,b) 730cm⁻¹处顺式-1,4-聚丁二烯单元的带,c) 910cm⁻¹处1,2-聚丁二烯单元的带,和700cm⁻¹处结合苯乙烯(苯乙烯芳香族键)的带。带高根据适当的消光系数归一化并且概括为总计100%。归一化通过¹H-NMR和¹³C-NMR进行。苯乙烯含量作为选择通过NMR(Bruker Analytik GmbH的Avance 400装置(¹H=400MHz;¹³C=100MHz))测定。

[0549] 使用5mm双检测探针在BRUKER Avance 400 NMR光谱仪(BRUKER BioSpin GmbH)上采集1D NMR光谱。通过使氘锁信号最大化来优化场均匀性。通过优化氘锁信号来匀场调整(shimmed)样品。样品在室温(298K)测试。使用以下氘化溶剂:C₆D₆(¹H 7.16ppm;¹³C-NMR 128.06ppm)、CDCl₃(¹H 7.24ppm;¹³C-NMR 77.03ppm),氘化溶剂的其余质子的信号各自用作内标准。

[0550] 对于光谱处理,使用BRUKER 1D WINNMR软件(6.0版)。在手动模式下进行所得光谱的定相、基线校正和光谱整合。对于采集参数,参见表1。

[0551] 表1. 使用BRUKER标准脉冲序列的1D-NMR采集参数

[0552]

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
观察频率	400.130MHz	100.613MHz
光谱宽度	8278.146Hz	23980.814Hz
BRUKER脉冲程序	Zg30	Zgpg30
脉冲角度	30°	30°
弛豫延迟	1.0s	2.0s
FT的数据点数目	32K	32K
谱线增宽	0.3Hz	1Hz
累积扫描数	64	>1000

[0553] GPC-方法:利用窄分布聚苯乙烯标准物校准SEC。

[0554] 样品制备:

[0555] a1) 无油聚合物样品:

[0556] 使用10mL大小的棕色小瓶将约9-11mg干燥聚合物样品(水分含量<0.6%)溶解在10mL四氢呋喃中。通过以200u/分钟摇动小瓶20分钟来使聚合物溶解。

[0557] a2) 含油聚合物样品:

[0558] 使用10mL大小的棕色小瓶将约12-14mg干燥聚合物样品(水分含量<0.6%)溶解在10mL四氢呋喃中。通过以200u/分钟摇动小瓶20分钟来使聚合物溶解。

[0559] b) 使用0.45 μ m一次性过滤器将聚合物溶液转移到2ml小瓶中。

[0560] c) 将所述2ml小瓶放在采样器上用于GPC分析。

[0561] 洗脱速率:1.00mL/分钟

[0562] 注射体积:100.00 μ m(GPC-方法B 50.00 μ m)

[0563] 在40 $^{\circ}$ C的THF中进行测量。仪器:Agilent Serie 1100/1200;模块设置:Iso泵、自动进样器、自动调温器、VW-检测器、RI-检测器、脱气器;Columns PL Mixed B/HP Mixed B。在每个GPC-装置中,在连接模式下使用3个柱。每个柱的长度:300mm;柱类型:79911GP-MXB, Plgel 10 μ m MIXED-B GPC/SEC柱,Fa.安捷伦科技(Agilent Technologies)。

[0564] GPC标准物:EasiCal PS-1聚苯乙烯标准物,Spatula A+B

[0565] 苯乙烯标准物制造商:Polymer Laboratories(Varian Deutschland GmbH)。

[0566] 使用多分散性(Mw/Mn)作为分子量分布的度量。基于两种规程中的一种来计算Mw(重均分子量)和Mn(数均分子量)。

[0567] Mp1、Mp2、Mp3对应于在GPC曲线的第一、第二或第三个峰处测量的(最大峰值)分子量[第一峰Mp1(最低分子量)位于曲线的右侧,最后一个峰(最高分子量)位于曲线的左侧]。最大峰值分子量意指最大峰值强度位置处的峰值分子量。Mp2和Mp3是与一个大分子偶联的两个或三个聚合物链。Mp1是一个聚合物链(基础分子量—没有两个或更多个聚合物链与一个大分子的偶联)。总偶联率代表偶联的聚合物相对于总聚合物重量的重量分数总和,包括所有偶联聚合物和未偶联聚合物的重量分数的总和。总偶联率如下计算:

[0568] $CR(\text{总}) = (\sum \text{所有偶联峰的面积分数} [\text{具有最大Mp2的峰与具有最高索引的最大峰值的峰之比}]) / (\sum \text{所有峰的面积分数} [\text{具有最大峰值Mp1的峰与具有最高索引的最大峰值的峰之比}])$ 。

[0569] 单独偶联率(例如,对应于具有最大峰值Mp2的峰的两个偶联的聚合物臂)如下计算:

[0570] $CR(2\text{臂}) = (\text{具有最大峰值Mp2的峰的面积分数}) / (\sum \text{所有峰的面积分数} [\text{具有最大峰值Mp1的峰与具有最高索引的最大峰值的峰之比}])$ 。

[0571] 充油聚合物中的油含量由根据ASTM D 5574-95的提取方法通过使用微波提取器(来自CEM的MARS)和1g的样品重量测定。提取的橡胶样品在140 $^{\circ}$ C下干燥30分钟。

[0572] 通过在380cc Banbury混合器(来自Brabender GmbH&Co KG的Labstation 350S)中组合下表4中所列的成分来制备橡胶化合物,随后进行两相混合过程。阶段1.将除了硫化包组分以外的所有组分混合到一起以形成阶段1配方。阶段2.将混合的硫化包组分混合到阶段1配方中以形成阶段2配方。

[0573] 根据ASTM D 1646(2004),在来自Alpha Technologies UK的MV 2000E上于100 $^{\circ}$ C[ML1+4(100 $^{\circ}$ C)]的温度下以1分钟预热时间和4分钟转子运行时间测量门尼粘度。对干燥(不含溶剂)原料聚合物(未硫化橡胶)进行橡胶门尼粘度测量。原料聚合物的门尼值列在表

3中。在根据表4制备的未固化(未硫化)的第二状态聚合物化合物样品上测量化合物门尼粘度。化合物门尼粘度值列在表5中。

[0574] 根据ASTM D 5289-95(2001年再次批准),使用无转子剪切流变仪(来自Alpha Technologies UK的MDR 2000E)进行未硫化流变特性的测量,以测量固化时间(TC)。在160℃的恒定温度下,对根据表4的未硫化的第二阶段聚合物配方进行流变仪测量。聚合物样品量为约4.5g。样品形状和形状制备由测量装置(来自Alpha Technologies UK的MDR 2000E)标准化和定义。TC 50和TC 90值分别为硫化反应达到50%和90%转化率所需的时间。测量作为反应时间的函数的力矩。由产生的力矩对时间曲线自动计算硫化转化率。TS 1和TS 2值分别为在硫化期间使力矩比各自的力矩最小值(ML)增加1dNm和2dNm所需的时间。

[0575] 根据ASTM D 412-98A(2002年再次批准),使用哑铃型模具C试件在Zwick Z010上测量抗张强度、断裂伸长率和300%伸长率的模量(模量300)。在标准哑铃型模具C试件中,使用具有2mm厚度的那些。在室温下,对根据表4制备的固化的(硫化的)第二阶段聚合物样品进行抗张强度测量。在160℃下,将阶段2配方在16至25分钟内硫化至TC95(95%硫化转化率)(参见表5中的固化数据)。

[0576] 根据ASTM D 623,方法A,在Doli Goodrich曲率计上测量生热。对根据表5的硫化的第二阶段聚合物样品进行测量。在160℃下,将阶段2配方硫化至TC95(95%硫化转化率)(参见表5中的固化数据)。

[0577] 根据DIN 53512,于0℃和60℃下在Zwick 5109上测量回弹性。对根据表4制备的固化的(硫化的)第二阶段聚合物样品进行测量。在160℃下,将阶段2配方硫化至TC95(95%硫化转化率)(参见表5中的固化数据)。0℃的指数越小,抗湿滑性越好(越低=越好)。60℃的指数越大,滞后损耗越低并且滚动阻力越小(越高=越好)。

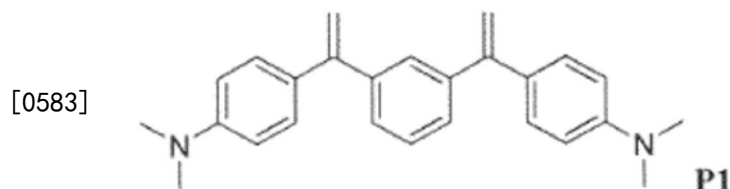
[0578] 根据DIN 53516(1987-06-01)测量DIN磨耗。指数越大,耐磨性越小(越小=越好)。对根据表5的硫化的第二阶段聚合物配方进行磨损测量。

[0579] 通常,断裂伸长率值、抗张强度、模量300和60℃的回弹性越高,样品性能越好;而生热、0℃的回弹性和磨损越低,样品性能越好。优选地,TS 1为>0.5分钟,TS 2为>1.5分钟,TC 50为3至8分钟,TC 90为8至19分钟。

[0580] 改性剂制备:使用四种聚合引发剂前体化合物(P1至P4)、四种聚合引发剂(I1至I4)和两种链端改性剂。聚合引发剂前体化合物P1至P4和聚合引发剂I1、I2、I3和I4与本发明一致。

[0581] 二亚乙烯基聚合引发剂前体化合物的表征

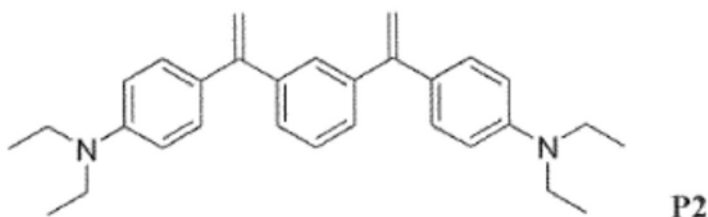
[0582] 二亚乙烯基前体化合物P1-P4根据US 4,982,029中描述的方法合成并且在以下示出和表征:



[0584] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, 23℃, CDCl_3): δ = 7.42 (s, 1H, Ar-H), 7.30 (s, 7H, Ar-H), 6.73 (d, 4H, Ar-H), 5.40 (s, 2H, =CH₂), 5.28 (s, 2H, =CH₂), 2.98 (s, 12H, NCH₃) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, 23℃, CDCl_3) δ = 149.94, 149.70, 141.70, 128.97, 128.46, 127.78, 127.64, 112.20, 111.49,

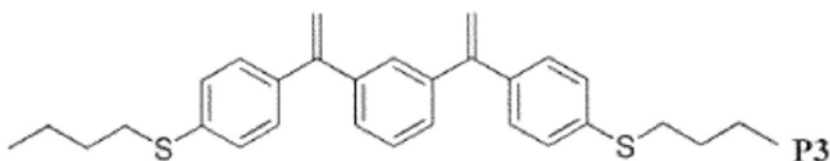
40.65ppm。

[0585]



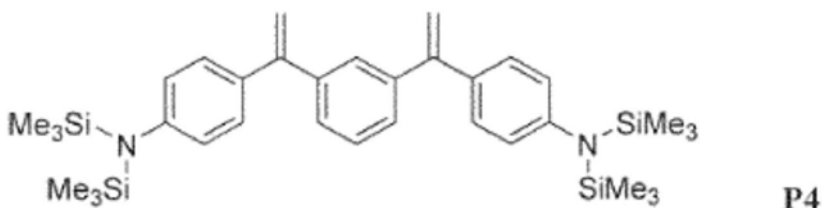
[0586] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 23°C, C_6D_6) : $\delta = 7.50-7.48$ (m, 2H, Ar-H) , $7.45-7.42$ (m, 4H, Ar-H) , $6.50-6.48$ (m, 4H, Ar-H) , 5.50 (d, 2H, =CH₂) , 5.37 (d, 2H, =CH₂) , 2.93 (q, 8H, NCH₂) , 0.85 (t, 12H, NCH₂CH₃) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101MHz, 23°C, C_6D_6) $\delta = 150.70, 147.71, 143.06, 129.73, 129.22, 128.41, 128.32, 128.19, 111.74, 111.07, 44.34, 12.67$ ppm。

[0587]



[0588] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, 23°C, C_6D_6) : $\delta = 7.28-7.09$ (m, 12H, Ar-H) , 5.36 (d, 4H, =CH₂) , 2.65 (t, 4H, SCH₂) , 1.47 (q, 4H, CH₂) , 1.24 (sext., 4H, CH₂) , 0.74 (t, 6H, CH₃) ppm。

[0589]

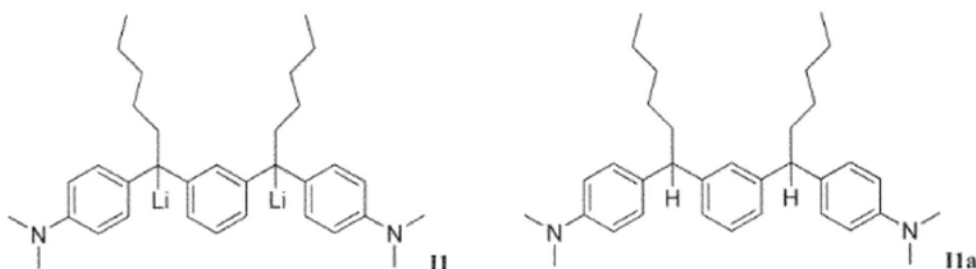


[0590] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 23°C, C_6D_6) : $\delta = 7.66$ (m, 1H, Ar-H) , $7.32-7.25$ (m, 6H, Ar-H) , $7.09-7.05$ (m, 1H, Ar-H) , $6.84-6.80$ (m, 4H, Ar-H) , 5.40 (d, 2H, =CH₂) , 5.35 (d, 2H, =CH₂) , 0.12 (s, 36H, Si(CH₃)₃) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101MHz, 23°C, C_6D_6) $\delta = 150.10, 148.05, 142.36, 137.12, 130.07, 128.82, 128.32, 128.16, 113.69, 2.26$ ppm。

[0591] 引发剂化合物

[0592] 引发剂I1的制备

[0593]



[0594] 包含I1的典型引发剂混合物,例如在表2中实施例2的制备中使用,制备如下。将前体化合物P1 (36.9g, 100mmol) 溶解在400mL环己烷中。添加TMEDA (40.7g, 350mmol) 和n-BuLi (63.4g, 200mmol, 环己烷中20wt%溶液)。溶液的颜色立即变为暗红色,表明形成了二价阴离子I1。由于I1具有非常高的空气和湿气敏感性,以其水解产物I1a对该化合物进行表征。因此,将引发剂混合物样品用过量甲醇水解并且通过NMR和GC-MS表征。

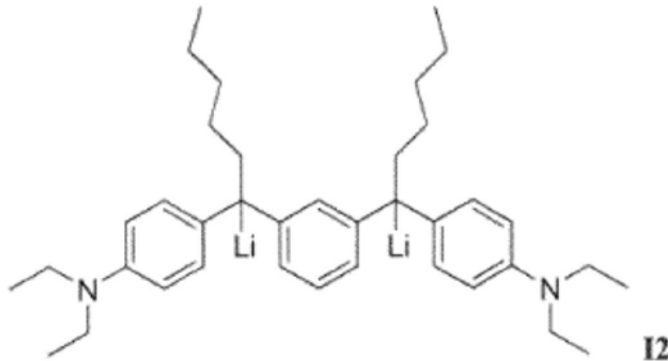
[0595] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 23°C, C_6D_6) : $\delta = 6.94-6.86$ (m, 8H, Ar-H) , $6.33-6.31$ (m, 4H, Ar-H) ,

3.63–3.58 (m, 2H, 2x Ar-CH-Ar) , 2.22 (s, 12H, NCH₃) , 1.82–1.76 (m, 2H, Ar₂CH-CH₂) , 1.07–0.88 (m, 12H, (CH₂)₃CH₃) , 0.54 (t, 6H, (CH₂)₃CH₃) ppm; ¹³C-NMR (101MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 149.43, 146.72, 134.07, 128.86, 128.65, 128.16, 128.15, 127.91, 113.35, 50.99, 40.50, 36.63, 32.34, 28.28, 22.99ppm。

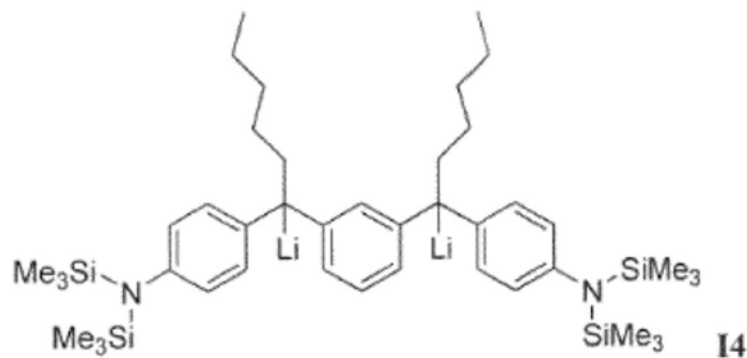
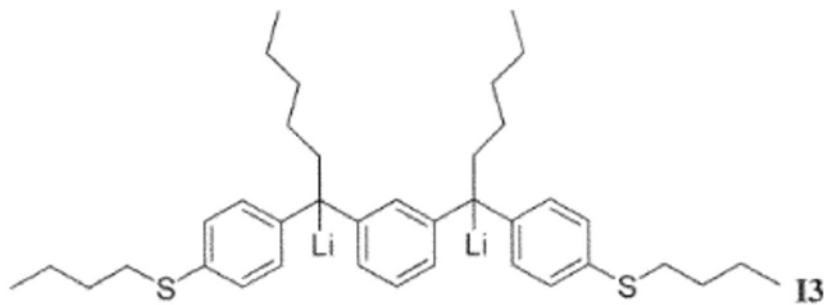
[0596] GC-MS (EI, 70eV) :m/z (%) = 485 (M⁺, 22) , 413 (M⁺-CH₃-C₄H₉, 100) , 327 (4) , 207 (4) , 171 (51) , 134 (4) 。

[0597] 原位制备引发剂I2、I3和I4

[0598] 根据上文对于I1描述的方法原位进行包含化合物I2至I4的引发剂混合物的制备。下面示出I2、I3和I4的结构。



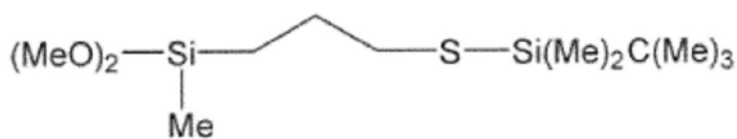
[0599]



[0600] 链端改性剂

[0601] 通过如下两种制备途径制备链端改性剂E1:

[0602]



E1

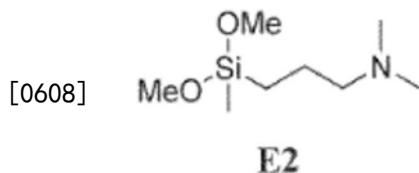
[0603] 制备途径1 (E1) :

[0604] 向100mL Schlenk烧瓶中装入25mL四氢呋喃(THF)、79.5mg(10mmol)氢化锂以及随后来自ABCR GmbH的1.18g(10mmol) γ -巯基丙基(甲基)二甲氧基硅烷。将反应混合物在室温下搅拌24小时,并且在50°C下再搅拌2小时。然后,将叔丁基二甲基氯硅烷(1.51g(10mmol))溶解在10g THF中,然后将所得溶液滴加到所述Schlenk烧瓶中。氯化锂沉淀出。将悬浮液在室温下搅拌约24小时,并且在50°C下再搅拌2小时。在真空下除去THF溶剂。然后添加环己烷(30mL)。随后通过过滤分离白色沉淀物。在真空下(在减压下)除去环己烷溶剂。所得无色液体溶液经GC证明是99%纯度,因此无需进一步纯化。获得了产量为3.1g(9.3mmol)的链端改性剂E1。

[0605] 制备途径2(E1):

[0606] 向100mL Schlenk烧瓶中装入来自ABCR GmbH的1.18g(10mmol) γ -巯基丙基(甲基)二甲氧基硅烷、25mL四氢呋喃(THF)以及随后溶解在10mL THF中的0.594g(11mmol)甲醇钠(NaOMe)。将反应混合物在室温下搅拌18小时。然后,将叔丁基二甲基氯硅烷(1.51g(10mmol))溶解在10g THF中,然后将所得溶液滴加到所述Schlenk烧瓶中。氯化钠沉淀出。将悬浮液在在室温下搅拌约24小时,并且在50°C下再搅拌2小时。在真空下除去THF溶剂。然后添加环己烷(30mL)。随后通过过滤分离白色沉淀物。在真空下(在减压下)除去环己烷溶剂。所得无色液体溶液经GC证明是89%纯度。在分级蒸馏中进行进一步纯化,并且获得了产量为2.6g(7.9mmol)的链端改性剂E1。

[0607] 链端改性剂E2作为N,N-二甲基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷购自ABCR GmbH。



[0609] 无规化剂

[0610] TMEDA(N,N,N',N'-四甲基-亚乙基-1,2-二胺)购自Sigma-Aldrich并且在使用前经分子筛干燥。

[0611] 1,3-丁二烯和苯乙烯的共聚(实施例1-11)

[0612] 在双壁的10升钢反应器中进行共聚,所述反应器首先用氮气净化,然后添加有机溶剂、单体、极性配位化合物、引发剂化合物或其他组分。将共聚反应器调节到60°C,除非另有说明。然后按以下顺序添加以下组分:环己烷溶剂(4600克);丁二烯单体、苯乙烯单体、四甲基亚乙基二胺(TMEDA)和任选的二乙烯基苯(DVB;Bowden Chemicals Ltd.;环己烷中0.16M溶液;1,3-DVB/1,4-DVB=70/30),将混合物加热到40°C,然后用正丁基锂滴定以除去痕量水分或其他杂质。将期望的聚合引发剂化合物添加到聚合反应器中以引发聚合反应。聚合进行80分钟,不允许聚合温度超过60°C。然后,添加总丁二烯单体量的2.3%,然后添加链端改性剂,除非另有说明。20分钟后,通过添加甲醇(基于引发剂2当量)终止聚合。向聚合物溶液中添加2.20g IRGANOX 1520作为稳定剂。将该混合物搅拌10分钟。任选地,添加TDAE油并且将所得聚合物溶液(实施例10和11,表2和表3)搅拌30分钟以确保油的均匀分布。然后将所得聚合物溶液用蒸汽汽提1小时以除去溶剂和其他挥发物,并在烘箱中于70°C下干燥30分钟,然后在室温下再干燥1至3天。所得聚合物组合物以及其多种特性概括在以下表3中。除非另有说明,否则量以mmol表示。

[0613] 除非另外指出,否则表2中列出的所有试验取得了超过按重量计99%的单体转化率。将单体转化率测量为表示除去聚合溶剂和任何挥发性组分后的聚合物重量的聚合物固含量。在聚合过程临结束时从聚合反应器中获取相应聚合物溶液样品。

[0614] 表中的破折号“-”表示没有添加组分。“N.M.”表示未进行测量,或者相应数据不可用。

[0615] 表2:实施例的组成—用于聚合组分的试剂量

实施例	正丁基锂引发剂或二亚乙烯基引发剂 (mmol)	偶联剂 (mmol)	链端改性剂 (mmol)	丁二烯 (mol)	苯乙烯 (mol)	TME DA (mol)
1 (参考)	(BuLi) 3.296	-	-	13.11	1.814	7.375
2	(I1) 3.635	-	-	13.04	1.804	17.08
3	(I2) 3.617	-	-	13.05	1.806	16.09
4	(I3) 3.789	-	-	13.03	1.804	17.07
5	(I2) 3.764	-	(E1) 9.186	12.95	1.792	16.57
6	(I3) 3.604	-	(E1) 9.111	12.95	1.791	15.80
7	(I1) 3.710	-	(E2) 7.430	13.01	1.801	17.86
8	(I1) 4.465	(DVB) 1.338	(E1) 10.76	12.84	1.776	20.47
9	(I4) 3.614	-	(E1) 8.748	12.97	1.794	14.46
10	(I1) 13.85	-	(E1) 34.82	49.26	6.800	55.55
11	(I1) 13.86	-	(E1) 34.93	49.26	6.801	55.55

[0617] 表3:聚合物表征

实施例	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mp1 [g/mol]	偶联率 ^A [%]	TDA E 含量 [wt%]	门尼* 粘度 [MU]	门尼** 粘度 [MU]	乙烯基含量 ^B [wt%]	苯乙烯含量 ^C [wt%]
[0618]									

]				
1 (参考)	368303	338324	375894	-	-	-	74.6	61.5	21.2	
2	383290	336898	393462	-	-	-	76.2	65.4	20.5	
3	359950	323988	373495	-	-	-	71.3	65.5	20.5	
[0619] 4	367029	315169	385296	-	-	-	63.4	66.0	20.6	
5	361223	316871	355718	-	-	-	66.7	65.5	20.7	
6	375742	316733	374837	-	-	-	75	62.8	21.8	
7	368758	316370	374188	-	-	-	64.1	65.3	20.8	
8	429823	313597	303877	27.9	-	-	65.8	65.9	20.8	
9	499654	378495	471271	-	-	-	95.5	N.M.	N.M.	
10	387799	328806	358687	-	7.2	49.0	-	20.8	64.9	
11	380686	327862	362452	-	9.6	41.1	-	20.8	64.9	

[0620] *不含油等级的门尼粘度

[0621] **含TDAE油等级的门尼粘度

[0622] A:通过SEC测定

[0623] B:乙烯基含量是最终共聚物的1,2聚丁二烯单元含量的乙烯基含量,且通过IR光谱法测定

[0624] C:最终共聚物的苯乙烯含量,且通过IR光谱法测定

[0625] 聚合物组合物

[0626] 通过在380ml Banbury混合器中组合和混合以下表4中所列的组分并且在160℃硫化20分钟来制备聚合物组合物。硫化过程数据和每一个组合物实施例的物理特性提供于表5和6中。

[0627] 表1使用聚合物1至5的聚合物组合物

组分		量 (phr) ⁿ
第1混合阶段		
[0628] 弹性体聚合物实例(溶聚苯乙烯丁二烯共聚物)		80.0
高顺式1,4-聚丁二烯	Buna cis 132-Schkopau ^m	20.0
沉淀二氧化硅	Ultrasil 7000GR ^l	80.0

[0629]	硅烷	Si 75 ⁱ	6.9
	硬脂酸 ^j		1.0
	稳定剂体系臭氧防护蜡防臭氧剂	Antilux 654 ^h Dusantox ^g 6PPD	1.5 2.0
	氧化锌 ^k		2.5
	软化剂 (油)	TDAE ^e	20.0
	第二混合阶段		
	硫磺 ^{d,l}		1.4
	TBBS ^{b,d}		1.5
	DPG ^{c,d}		1.5

[0630] a 2阶段混合,Brabender 350S,Internal Banbury混合器

[0631] b N-叔丁基-2-苯并噻唑基-亚磺酰胺;Rhein Chemie Rheinau GmbH

[0632] c 二苯胍,Vulkacit D,Lanxess AG

[0633] d 第二阶段(固化体系)

[0634] e VivaTec 500,Hansen&Rosenthal KG

[0635] f Evonic Degussa GmbH

[0636] g N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-1,4-苯二胺,Duslo a.s.

[0637] h 光和臭氧防护蜡,Rhein Chemie Rheinau GmbH

[0638] i 双(三乙氧基甲硅烷基丙基)亚磺酰,每分子硫当量:2.35

[0639] j Cognis GmbH

[0640] k Grillo-Zinkoxid GmbH

[0641] l Solvay AG

[0642] m Styron Deutschland GmbH

[0643] n 基于苯乙烯丁二烯共聚物和高顺式1,4-聚丁二烯的总重量

[0644] 表5.硫化过程数据和含二氧化硅的聚合物组合物的门尼粘度

实施例	化合物门尼 [Mu]	TS 1 [min]	TS 2 [min]	TC 50 [min]	TC 90 [min]	TC 95 [min]
[0645] 1A(参考)	81.9	0.6	2.2	5.7	14.2	19.3
2A	78.6	0.5	2.1	6.0	14.6	19.6
3A	80.4	0.6	2.2	5.6	14.4	19.5
4A	68.0	0.6	2.6	6.2	14.9	19.8
5A	N.M.	0.5	1.7	6.3	15.3	20.4

[0646] 表6.含二氧化硅的聚合物硫化橡胶组合物特性

实施 例	抗张强 度 [MPa]	断裂伸长 率 [%]	模量 300 [MPa]	回弹性 @ 60°C [%]	回弹性 @ 0°C [%]	生热[°C]	0.5 kg 负载下 的 DIN 磨耗 [mm ³]
[0647] 1A (参 考)	19.7	445	11.3	54.0	11.9	124.1	150
2A	18.8	421	11.9	54.6	10.1	119.4	139
3A	19.9	444	11.3	53.8	10.9	121.7	139
4A	19.4	466	10.7	53.1	10.4	122.0	142
5A	20.4	372	14.0	62.7	9.8	96.9	127

[0648] 出人意料地,发现本发明的引发剂化合物产生了可用于制备聚合物组合物和硫化聚合物组合物的聚合物。当与基于未使用本发明聚合引发剂化合物制备的聚合物的硫化弹性体聚合物组合物相比时,基于使用本发明引发剂化合物制备的聚合物的硫化(或固化)聚合物组合物(参见表6中实施例2A)具有相对低(或降低)的0°C回弹性;相对减少的轮胎生热和相对减少的DIN磨耗(参见表5和表6的实例1A)。基于由本发明引发剂I1制备的聚合物2的示例性硫化组合物2A具有119.4°C的生热值,而基于由正丁基锂引发剂形成的未改性聚合物1的硫化组合物1A具有124.1°C的相对更高的生热和150mm³的相对更高的DIN磨耗值(与化合物2A的139mm³相比)。

[0649] 本发明第一聚合物组合物可转化成第二聚合物组合物(根据表4的第一阶段混合[其中将二氧化硅填料添加到聚合物中的混合步骤]和第二阶段混合,涉及二氧化硅填料和本发明聚合物),然后例如通过将根据表4的第二阶段混合所得物如本文所述在160°C固化20分钟来进一步转化成硫化聚合物组合物。在同一天由相同操作人员在相同条件下制备的第二聚合物组合物和硫化聚合物组合物(如表4和表5中所列)以大写字母A标识。硫化聚合物组合物中包含的聚合物以聚合物编号标识,例如1、2等。因此,有一系列彼此可以直接比较的硫化聚合物组合物(包括组合物1A、2A、3A、4A和5A)。

[0650] 根据本发明,引发剂化合物如I1、I2、I3或I4与一种或多种链端改性化合物如E1或E2和任选地与偶联剂的组合导致本发明聚合物的形成,当存在于硫化聚合物组合物中时,与在不使用本发明聚合引发剂化合物制备的聚合物的相当的硫化聚合物组合物中的聚合物相比,本发明聚合物在机械应力下具有相对较低生热、较低的0°C回弹性和较低的耐磨性。

[0651] 如表5中所示,包含本发明改性聚合物的硫化聚合物组合物的动态变形期间的“生热”、0°C的回弹性、化合物门尼和DIN磨耗降低。聚合物“生热”减少被认为改善了所得硫化聚合物组合物的耐久性,减少了硫化橡胶滞后能量损耗,导致降低的滚动阻力,增加总弹性并且改善了轮胎的操纵特性。低的DIN磨耗值表明增加的硫化橡胶耐久性和耐磨性。与包含参考(非发明)聚合物的硫化橡胶相比,硫化聚合物组合物的降低的0°C回弹性表明了湿表面上改善的抓附性能。未固化的第一或第二聚合物组合物的“化合物门尼”值与包含参考聚合物的聚合物组合物相比降低或至少在类似范围;降低的化合物门尼表明了降低的聚合物组合物粘度并且导致更加经济的混合过程(例如,将聚合物与填料和添加剂混合)。与参考聚合物相比“抗张强度”和“模量300”未降低或未显著降低,表明在机械应力下形成了具有

较高抵抗力的稳定聚合物网络。包含与链端改性剂组合的由根据本发明的改性引发剂化合物制备的聚合物(实施例5A,表6)的更具体的硫化橡胶导致抗张强度和模量300值增加,表明与包含参考聚合物(实施例1A,表6)的硫化橡胶相比其与二氧化硅填料的相互作用得到改善。尽管一些“断裂伸长率”值稍微降低,考虑到生热和耐磨性值的改善程度,其依然非常可以接受。

[0652] 进一步如下证明根据本发明的SSBR-二氧化硅硫化橡胶的效果。与未使用聚合引发剂化合物制备的对应实施例1A相比,表5的实施例2A中的包含由聚合引发剂化合物I1(由前体P1、正丁基锂和TMEDA制备)的组合制备的聚合物的硫化橡胶具有相对低的生热和DIN磨耗。根据表6,与未使用聚合引发剂化合物制备的对应实施例1A相比,本发明2A的固化(硫化)聚合物组合物具有较低的0°C回弹性。另外,与未使用聚合引发剂化合物制备的对应实施例(实施例1A)和使用了聚合引发剂化合物制备但是未使用链端改性剂的对应实施例(实施例2A、3A、4A)相比,包含由聚合引发剂化合物I1(由前体P1、正丁基锂和TMEDA制备)和表5的实施例5A中的链端改性剂E1的组合制备的聚合物的改性SSBR-二氧化硅硫化橡胶具有相对较低的生热和DIN磨耗。根据表6,与未使用聚合引发剂化合物制备的对应实施例(实施例1A)和使用了聚合引发剂化合物制备但是未使用链端改性剂的对应实施例(实施例2A、3A、4A)相比,包含使用聚合引发剂I1和链端改性剂E1制备的聚合物5的本发明5A的硫化聚合物组合物具有较低的0°C回弹性、较高的60°C回弹性和较高的模量300。因此,与不含本发明引发剂或者含有本发明引发剂但是不含链端改性剂的其他组合物相比,与有效的链端改性剂(例如,E1)组合的本发明聚合引发剂改善了特定硫化聚合物组合物的特性。