



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216335 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 200980145028. 1

(22) 申请日 2009. 11. 11

(30) 优先权数据

61/113, 301 2008. 11. 11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/063961 2009. 11. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/056694 EN 2010. 05. 20

(73) 专利权人 思迪隆欧洲有限公司

地址 瑞士霍尔根

(72) 发明人 S·蒂勒 J·伯赫姆 N·詹特斯克

C·波恩德特

(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 李帆

(51) Int. Cl.

C08C 19/44 (2006. 01)

C08C 2/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1917953 A, 2007. 02. 21, 说明书第 1 页第
2 段至第 11 页第 4 段.

CN 1842542 A, 2006. 10. 04, 说明书第 2 页第
8 行至第 8 页倒数第 6 行.

审查员 周国营

权利要求书3页 说明书33页

(54) 发明名称

从改性聚合物的制备中除去硅烷醇的方法

(57) 摘要

本发明提供用于制备选自以下 (a)、(b) 的聚合物的方法:(a) 包含聚合形式的共轭二烯和芳族 α -烯烃的改性共聚物,或 (b) 包含聚合形式的共轭二烯的改性聚合物;和其中所述方法包括至少以下步骤:在至少一个聚合反应器中在至少一种溶剂存在下使包括至少一种共轭二烯单体的单体聚合来形成聚合物,任选使用至少一种偶联剂使一小部分聚合物链偶联,在至少一个反应器中在至少一种溶剂存在下用至少一种改性剂改性聚合物来形成改性聚合物溶液;任选地,将改性聚合物溶液与至少一种给予质子的化合物接触;将改性聚合物溶液与水接触;除去至少一种溶剂;将除去的溶剂与至少一种材料接触,其将与硅烷醇起反应,和/或吸收硅烷醇来形成纯化溶剂,将纯化的溶剂再循环回到至少一个聚合反应器或贮藏容器。

1. 制备包含聚合形式的共轭二烯的改性聚合物的方法,包括至少以下步骤:

在至少一个聚合反应器中在至少一种溶剂存在下使包含至少一种共轭二烯单体的单体聚合以形成聚合物,

任选地使用至少一种偶联剂使部分聚合物链偶联,

在至少一个反应器中在至少一种溶剂存在下用至少一种改性剂改性聚合物以形成改性聚合物溶液;

任选地,将改性聚合物溶液与至少一种给予质子的化合物接触;

将改性聚合物溶液与水接触;

除去该至少一种溶剂;

将除去的溶剂与至少一种将与硅烷醇反应和 / 或吸附硅烷醇的材料接触来形成纯化的溶剂,

使纯化的溶剂再循环回到至少一个聚合反应器或贮藏容器。

2. 权利要求 1 的方法,其中该至少一种溶剂包含环己烷。

3. 权利要求 1 的方法,其中该至少一种溶剂还包含链烷烃。

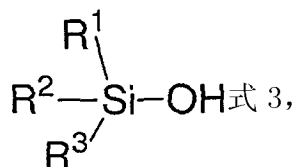
4. 权利要求 1 的方法,其中聚合物是包含聚合形式的共轭二烯和芳族 α -烯烃的改性共聚物。

5. 权利要求 1 的方法,其中通过顺序间歇聚合或连续聚合进行聚合。

6. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中该至少一种将与硅烷醇反应和 / 或吸附硅烷醇的材料包括氧化铝,二氧化硅,和 / 或硅酸铝。

7. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中该至少一种将与硅烷醇反应和 / 或吸附硅烷醇的材料包含在柱中。

8. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中硅烷醇选自根据式 3 的化合物:



其中:

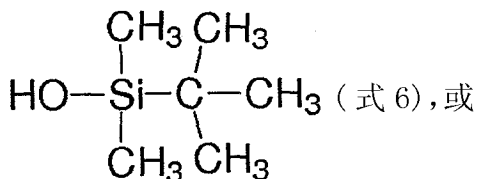
Si 是硅;O 是氧;H 是氢;

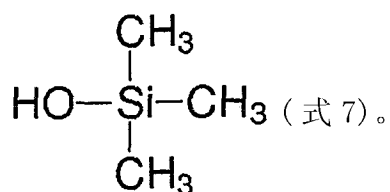
R^1, R^2 和 R^3 相同或不同,并且各自独立地为具有 1-80 个非氢原子的基团,并且该基团是烃基,以及其中每个烃基独立地可以是线性或支化的,饱和或不饱和的,以及其中每个烃基独立地任选被 C1-C4 烷基, C1-C4 烷氧基, C6-C16 芳基, C7-C16 芳烷基或其组合取代。

9. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中硅烷醇选自一种或多种以下化合物:

$\text{HO-Si}(\text{Et})_3$ (式 4),

$\text{HO-Si}((\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_3$ (式 5),





10. 权利要求 1-3 和 5 任一项的方法,其中改性聚合物选自改性丁二烯-苯乙烯共聚物或改性聚丁二烯。

11. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中改性剂选自以下 A) 到 E) 的一种或多种:

A) $(\text{R}^1\text{O})_3\text{Si}-\text{R}^4-\text{S}-\text{SiR}_3^3$ 式 8,

其中:

Si 是硅;S 是硫;O 是氧;

R^4 是选自 $\text{C}_7-\text{C}_{100}$ 芳烷基, $\text{C}_6-\text{C}_{100}$ 芳基, $\text{C}_1-\text{C}_{100}$ 烷基或 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 二烷基醚的基团,且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代: C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合;且其中每个烷基可以是线形的或支化的,以及饱和或不饱和的;

R^1 和 R^3 相同或不同,并且各自独立地选自氢, C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基或 C_3-C_{30} 三(烷基)甲硅烷基,和其中该烷基基团各自独立地选自 C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基或 C_7-C_{16} 芳烷基;

B) $(\text{R}^{13}\text{O})_3\text{Si}-\text{R}^9-\text{N}(\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12})_2$ 式 9,

其中:

Si 是硅;O 是氧;N 是氮;

R^9 是选自 $\text{C}_7-\text{C}_{100}$ 芳烷基, $\text{C}_6-\text{C}_{100}$ 芳基, $\text{C}_1-\text{C}_{100}$ 烷基或 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 二烷基醚的基团,并且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代: C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合;且其中每个烷基可以是线形的或支化的,以及饱和或不饱和的;

R^{10} , R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 相同或不同,且各自独立地选自氢, C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基或 C_3-C_{30} 三(烷基)甲硅烷基,并且其中烷基基团各自独立地选自 C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基或 C_7-C_{16} 芳烷基;

C) $(\text{R}^1\text{O})_x(\text{R}^2)_y\text{Si}-\text{R}^4-\text{S}-\text{SiR}_3^3$ 式 10,

其中:

Si 是硅;S 是硫;O 是氧;

x 是选自 1 和 2 的整数;

y 是选自 1 和 2 的整数;

$x+y=3$;

R^4 是选自 $\text{C}_7-\text{C}_{100}$ 芳烷基, $\text{C}_6-\text{C}_{100}$ 芳基, $\text{C}_1-\text{C}_{100}$ 烷基或 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 二烷基醚的基团,且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代: C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合;并且其中每个烷基可以是线形的或支化的,以及饱和或不饱和的;

R^1 , R^2 和 R^3 相同或不同,并且各自独立地选自氢, C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基或 C_3-C_{30} 三(烷基)甲硅烷基,且其中烷基基团各自独立地选自 C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基或 C_7-C_{16} 芳烷基;

D) $(R^{13}O)_p(R^{14})_qSi-R^9-N(SiR^{10}R^{11}R^{12})_2$ 式 11,

其中:

Si 是硅;O 是氧;N 是氮,

p 是选自 1 和 2 的整数;

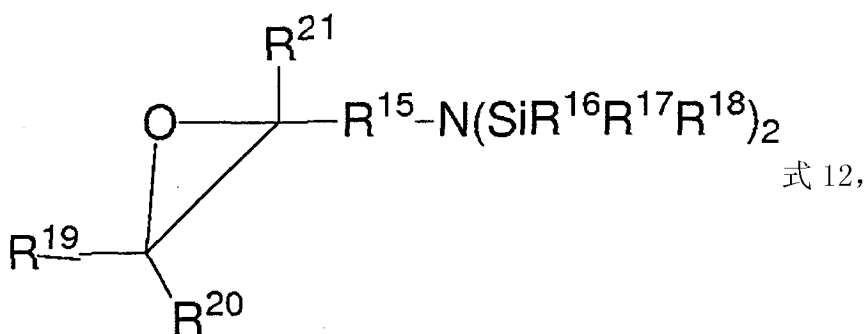
q 是选自 1 和 2 的整数;

$p+q=3$;

R^9 是选自 C_7-C_{100} 芳烷基, C_6-C_{100} 芳基, C_1-C_{100} 烷基或 C_2-C_{100} 二烷基醚的基团, 并且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代: C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合; 且其中每个烷基可以是线形的或支化的, 以及饱和或不饱和的;

$R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ 相同或不同, 并且各自独立地选自氢, C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基或 C_3-C_{30} 三(烷基)甲硅烷基, 且其中烷基基团各自独立地选自 C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基或 C_7-C_{16} 芳烷基;

E)



其中:Si 是硅;O 是氧;N 是氮,

R^{15} 是选自 C_7-C_{100} 芳烷基, C_6-C_{100} 芳基, C_1-C_{100} 烷基或 C_2-C_{100} 二烷基醚的基团, 并且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代: C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合; 并且其中每个烷基可以是线形的或支化的, 以及饱和或不饱和的;

$R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ 和 R^{21} 相同或不同, 并且各自独立地选自氢, C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基或 C_3-C_{30} 三(烷基)甲硅烷基, 并且其中烷基基团各自独立地选自 C_1-C_{16} 烷基, C_6-C_{16} 芳基, C_7-C_{16} 芳烷基, 或其组合。

12. 权利要求 7 的方法, 其中使该至少一种溶剂通过串联连接的至少两根柱。

13. 权利要求 12 的方法, 其中一旦柱耗尽, 该至少一种溶剂流绕过该柱并且流入另一个柱。

14. 权利要求 13 的方法, 其中使耗尽的柱再生或交换新材料, 并且其中该至少一种溶剂流再次改变路线而流入该柱。

15. 权利要求 1-5 任一项的方法, 其中以每小时 $50-70m^3$ 溶剂的速率回收该至少一种溶剂。

从改性聚合物的制备中除去硅烷醇的方法

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求于 2008 年 11 月 11 日提交的美国临时申请号 61/113,301 的权益,并在此将其全文引为参考。

背景技术

[0003] 本发明涉及从在改性共轭二烯/ α -烯烃共聚物或改性共轭二烯聚合物的制备的连续或顺序间歇式制备中的聚合溶剂中除去硅烷醇的方法。

[0004] 用于制备改性聚合物的改性剂包括在下面参考文献中描述的那些改性剂: W02007047943, JP2003-171418, W003/029299, W007/047943, 国际申请号 PCT/US07/087564 和 US 临时申请号 61/059278。这些参考文献描述了利用改性剂来制备改性聚合物。改性聚合物通常包括磷-硅键,氮-硅键或硫-硅键。改性的聚合物和改性剂可依据添加的质子化(质子化)剂如有机酸、无机酸和水形成硅烷醇。在连续的或顺序间歇方法中,用聚合溶剂将硅烷醇回收至反应器中用于顺序聚合。存在对这样的聚合的有效除去硅烷醇方法的需求。

[0005] 国际公开号 W02003093391 A1(摘要)公开了包括至少一个选自层 A 和层 B 的在 PCM 表面上的顶层的相变材料(PCM)。层 A 由至少一种选自氧化物、氧化物水合物、氢氧化物和包含 OH 基的盐的无机物质组成。层 B 由至少一种偶联剂组成。该参考文献也涉及用于制备该类型的表面改性 PCM 的制备方法和它们在载体介质中的用途。

[0006] 国际公开号 W02004041398 A2 公开了包括颗粒和整料的多孔无机/有机均质共聚混合材料的材料,它们的制备方法和其用途,例如作为色谱分离材料。

[0007] 英国专利申请 2199817 A 公开了用于形成不包含卤素离子的 SiO_2 涂层的涂层溶液。通过在固体酸催化剂和溶剂存在下使烷氧基硅烷和/或其低聚物与水反应获得涂层溶液。

[0008] 日本专利申请 JP11130864 A(摘要)公开了用于制备无机-有机混合物与无机颗粒的复合物制品,能够在无机-有机混合物和无机颗粒的界面上有效地形成化学键。将该颗粒分散在有机溶剂中包含一种或两种聚硅氧烷和有机烷氧基硅烷的溶液中。

[0009] 美国公开号 2003/0176559 A1 公开了可用于增强聚合成分例如橡胶的疏水性颗粒无机氧化物。该材料的特征在于以下:(a)基本上没有能够与橡胶起化学反应的官能团;(b) BET 表面积在 $40\text{--}350\text{m}^2/\text{g}$ 范围内;(c) 羟基含量在 $2\text{--}150\text{H}/\text{nm}^2$ 范围内;(d) 碳含量在 $0.1\text{--}6\text{wt}\%$ 范围内,其基本上是不可萃取的;(e) pH 在 $3\text{--}10$ 范围内;(f) M1 Standard White Area 小于 0.4% ;和 (g) $15\text{--}45\%$ 的甲醇润湿性。也描述了包含疏水性填料的成分如聚合物、固化有机橡胶制品、母料和浆料。

[0010] 日本专利申请 JP2007126332 A(摘要)公开了覆盖有以共价键方式键合于板表面的防水透明细颗粒的防水玻璃板。每个防水透明细颗粒表面的主要部分用防水涂层覆盖。一部分防水透明的细颗粒通过有机膜以共价键方式键合到基底玻璃板表面,该有机膜一部分在一端包含反应性官能团,并在另一端以共价键方式通过 Si 键合到每个透明细颗粒的

表面。在一端包含反应性的官能团的有机膜在另一端以共价键方式通过 Si 键合于基底玻璃板。

[0011] Cost-Effective Surface Modifications of Silica and Alumina Achieved by Way of a Single In-House Set-Up(摘要), A.Taralp 等, ASC National Meeting, 2003 年 3 月, 公开了表面官能化的多孔二氧化硅和氧化铝。Comparison of Octadecyl-Bonded Alumina and Silica for Reverse-Phase High Performance Liquid Chromatography, J.E.Haky 等, J. of Chromatography, 505(1990), 307-318, 公开了十八烷基键合的氧化铝(ODA) 高效液相色谱法(HPLC) 静止相的色谱性质。ODA 与常规十八烷基二氧化硅(ODS) 静止相比较。

[0012] 在优选为丁二烯的共轭二烯阴离子溶液聚合方法中或在优选为丁二烯和苯乙烯的共轭二烯与 α -烯烃的阴离子溶液共聚方法中, 当硅烷醇存在时, 硅烷醇与烷基金属引发剂化合物或活性聚合物链反应。根据硅烷醇的浓度, 使阴离子聚合方法的一个或多个以下方面降低: (a) 烷基金属引发剂浓度减少, 和阴离子聚合或共聚反应的引发受到负面影响, (b) 使聚合物或共聚物分子量特性不合要求地改变, (c) 具有一致的聚合物特性的聚合物的长期制备受阻碍以及由此聚合物性质受损, 和 / 或 (d) 在获得希望的单体转化率之前使聚合反应过早终止。涉及与硅烷醇的反应, 难以检测存在于聚合物溶液中的活性引发剂化合物的量。为了修正与硅烷醇反应损失的引发剂而利用另外的引发剂化合物导致引发剂成本增加。而且, 利用另外的引发剂化合物部分不会带来在质量上与在没有硅烷醇杂质下制备的产品一样的产品。

[0013] 当使改性聚合物和改性剂暴露于 90°C - 150°C 的水中时, 尤其形成硅烷醇。这些条件通常表现为汽提法的条件, 汽提法是用于分离聚合物的常规工序。

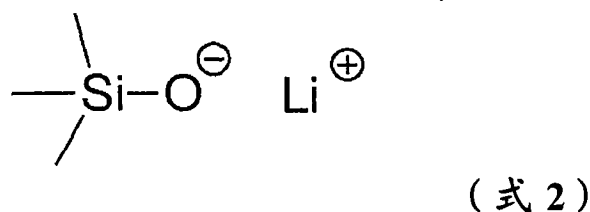
[0014] 通常通过使用增加的烷基金属引发剂浓度来除去硅烷醇; 然而该除去方法导致形成包含如式 1 所示离子键的金属硅醇盐。

[0015]



[0016] 当与硅烷醇接触时常规引发剂化合物如 C1-C6 烷基锂引发剂形成包含如式 2 所示离子键的化合物。

[0017]



[0018] 当与例如存在于常规聚合物分离方法中的水接触时, 包含式 1 或式 2 键的化合物再次变为硅烷醇。因此, 在顺序间歇或连续聚合方法的情况下, 硅烷醇可随着时间的过去积累在聚合介质中。由此在某点上, 从经济观点来看不能补偿引发剂化合物减少的数量。

[0019] 常规聚合物分离方法并未提供实用的方式以降低和 / 或除去聚合物中的硅烷醇。这个问题尤其成为顺序间歇或连续聚合方法所涉及的工序的问题。因此,对从聚合过程中除去硅烷醇的成本有效的高效率方法存在着需求。利用以下的发明使得该需求及其它得到满足。

[0020] 发明内容

[0021] 本发明提供用于制备选自以下的 (a)、(b) 的聚合物的方法:(a) 包含聚合形式的共轭二烯和芳族 α -烯烃的改性共聚物,或 (b) 包含聚合形式的共轭二烯的改性聚合物;并且其中所述方法包括至少以下步骤:

[0022] 在至少一个聚合反应器中在至少一种溶剂存在下使包括至少一种共轭二烯单体的单体聚合以形成聚合物,

[0023] 任选使用至少一种偶联剂使一部分聚合物链偶联,

[0024] 在至少一个反应器中在至少一种溶剂存在下用至少一种改性剂改性聚合物来形成改性聚合物溶液;

[0025] 任选地,使改性聚合物溶液与至少一种给予质子的化合物接触;

[0026] 将改性聚合物溶液与水接触;

[0027] 除去至少一种溶剂;

[0028] 将除去的溶剂与至少一种材料接触,该材料将与硅烷醇起反应,和 / 或吸收硅烷醇以形成纯化的溶剂,

[0029] 将纯化的溶剂再循环回到该至少一个聚合反应器或贮藏容器。

[0030] 具体实施方案

[0031] 详细说明

[0032] 如上所述,本发明提供用于制备选自以下的 (a)、(b) 的聚合物方法:(a) 包含聚合形式的共轭二烯和芳族 α -烯烃的改性共聚物,或 (b) 包含聚合形式的共轭二烯的改性聚合物;并且其中所述方法包括至少以下步骤:

[0033] 在至少一个聚合反应器中在至少一种溶剂存在下使包含至少一种共轭二烯单体的单体聚合以形成聚合物,

[0034] 任选地使用至少一种偶联剂使一部分聚合物链偶联,

[0035] 在至少一个反应器中在至少一种溶剂存在下用至少一种改性剂改性聚合物以形成改性聚合物溶液;

[0036] 任选地,将改性聚合物溶液与至少一种给予质子的化合物接触;

[0037] 将改性聚合物溶液与水接触;

[0038] 除去至少一种溶剂;

[0039] 将除去的溶剂与至少一种材料接触,其将与硅烷醇起反应和 / 或吸收硅烷醇来以成纯化溶剂,

[0040] 将纯化的溶剂再循环回到至少一个聚合反应器或贮藏容器。

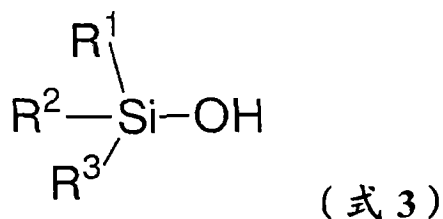
[0041] 在一个实施方案中,聚合是顺序间歇聚合或连续聚合。

[0042] 在一个实施方案中,通过顺序间歇聚合进行聚合。

[0043] 在一个实施方案中,通过连续聚合进行聚合。

[0044] 在一个实施方案中,改性步骤的该至少一个反应器是至少一个聚合反应器。

- [0045] 在一个实施方案中,至少一种给予质子的化合物选自醇、无机酸或有机酸。
- [0046] 在一个实施方案中,溶剂选自烷烃、环烷烃、芳族溶剂或其组合。
- [0047] 在一个实施方案中,至少一种溶剂包含环己烷。在进一步的实施方案中,至少一种溶剂还包含链烷烃。
- [0048] 在一个实施方案中,聚合物是包含聚合形式的共轭二烯和芳族 α -烯烃的改性共聚物。在进一步的实施方案中,改性共聚物还包含最多 10wt% 的非芳族单烯烃和 / 或最多 10wt% 的非共轭二烯,均基于改性共聚物的重量。
- [0049] 在一个实施方案中,聚合物是包含聚合形式的共轭二烯的改性聚合物。在进一步的实施方案中,改性聚合物还包含最多 10wt% 的非芳族单烯烃和 / 或最多 10wt% 的非共轭二烯,均基于改性聚合物的重量。
- [0050] 在一个实施方案中,聚合物是包含聚合形式的共轭二烯的改性均聚物。
- [0051] 在一个实施方案中,改性聚合物选自改性丁二烯-苯乙烯共聚物或改性聚丁二烯。
- [0052] 在一个实施方案中,改性聚合物选自改性丁二烯-苯乙烯共聚物或改性聚丁二烯。
- [0053] 在一个实施方案中,改性聚合物是改性丁二烯-苯乙烯共聚物。
- [0054] 在一个实施方案中,改性聚合物是改性丁二烯-苯乙烯共聚物。
- [0055] 在一个实施方案中,改性聚合物是改性聚丁二烯。
- [0056] 在一个实施方案中,聚合物用聚合物链端改性剂或改性偶联剂来改性。
- [0057] 在另一个实施方案中,聚合物用聚合物链端改性剂和改性偶联剂改性。
- [0058] 在又一个实施方案中,聚合物用聚合物骨架改性剂和改性偶联剂改性。
- [0059] 在一个实施方案中,通过汽提法将溶剂从改性聚合物中除去。
- [0060] 在一个实施方案中,该材料包含表面 Al-OH 和 / 或表面 Si-OH 基并优选表面 Al-OH 基。
- [0061] 在一个实施方案中,该材料包含氧化铝、二氧化硅和 / 或硅酸铝。
- [0062] 在一个实施方案中,该材料包含氧化铝。
- [0063] 在一个实施方案中,氧化铝容量范围为 10-100000ppm 硅烷醇,优选 100-100000ppm 硅烷醇以及更优选 1000-100000ppm 硅烷醇。
- [0064] 在一个实施方案中,该材料包含在柱中。
- [0065] 在一个实施方案中,该材料存在于浆料中。
- [0066] 在一个实施方案中,硅烷醇选自根据式 3 的化合物。
- [0067]



- [0068] 其中:Si 是硅;O 是氧;H 是氢;
- [0069] R^1 , R^2 和 R^3 相同或不同,并且各自独立地为具有从 1-80 个非氢原子的基团,且其是

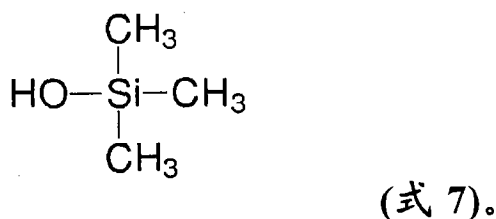
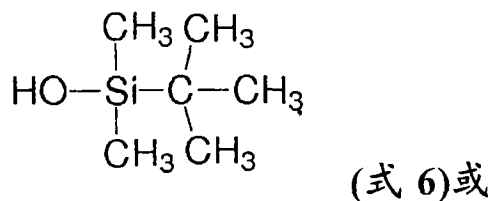
烃基,并且其中每个烃基可独立地为线形的或支化的,饱和或不饱和的,并且其中每个烃基独立地任选被(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基、(C6-C16)芳基、(C7-C16)芳烷基或其组合取代。在进一步实施方案中,R1、R2和R3相同或不同,和每个独立地选自以下基团: -CH3, -CH2CH3, -(CH2)2CH3, -CH(CH3)2, -(CH2)3CH3, -(CH2)4CH3, -(CH2)5CH3, -(CH2)6CH3, -C(CH3)3, -CH2-CH(CH3)2和-CH2Ph。

[0070] 在一个实施方案中,硅烷醇选自一个或多个以下化合物:

[0071] HO-Si(Et)₃(式4),

[0072] HO-Si((CH₂)₅CH₃)₃(式5),

[0073]



[0074] 在一个实施方案中,改性剂选自以下A)至E)的一个或多个:

[0075] A) (R¹O)₃Si-R⁴-S-SiR₃³,

[0076] 式8

[0077] 其中:Si是硅;S是硫;O是氧;N是氮;

[0078] R⁴是选自(C₇-C₁₀₀)芳烷基,(C₆-C₁₀₀)芳基,(C₁-C₁₀₀)烷基或(C₂-C₁₀₀)二烷基醚(烷基-O-烷基)的基团,并且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代:(C₁-C₄)烷基,(C₁-C₄)烷氧基,(C₆-C₁₆)芳基,(C₇-C₁₆)芳烷基,胺,硫烷基或其组合;并且其中每个烷基可以是线形的或支化的,以及饱和或不饱和的;

[0079] R¹和R³相同或不同,并且各自独立地选自氢(H),(C₁-C₁₆)烷基,(C₆-C₁₆)芳基,(C₇-C₁₆)芳烷基或(C₃-C₃₀)三(烃基)甲硅烷基,并且其中该烃基基团各自独立地选自(C₁-C₁₆)烷基,(C₆-C₁₆)芳基或(C₇-C₁₆)芳烷基;

[0080] B) (R¹³O)₃Si-R⁹-N(SiR¹⁰R¹¹R¹²)₂

[0081] 式9

[0082] 其中:Si是硅;S是硫;O是氧;N是氮;

[0083] R⁹是选自(C₇-C₁₀₀)芳烷基,(C₆-C₁₀₀)芳基,(C₁-C₁₀₀)烷基或(C₂-C₁₀₀)二烷基醚(烷基-O-烷基)的基团,并且其中每个基团任选被至少一个以下基团取代:(C₁-C₄)烷基,(C₁-C₄)烷氧基,(C₆-C₁₆)芳基,(C₇-C₁₆)芳烷基、胺、硫烷基或其组合;且其中每个烷基可以是线形的或支化的,以及饱和或不饱和的;

[0084] R¹⁰、R¹¹、R¹²和R¹³相同或不同,并且各自独立地选自氢(H)、(C₁-C₁₆)烷基、(C₆-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)芳烷基或(C₃-C₃₀)三(烃基)甲硅烷基,并且其中烃基基团各自独立地选自(C₁-C₁₆)烷基,(C₆-C₁₆)芳基或(C₇-C₁₆)芳烷基;

[0085] C) $(R^1O)_x(R^2)_ySi-R^4-S-SiR^3_3$,

[0086] 式 10

[0087] 其中 :Si 是硅 ;S 是硫 ;O 是氧 ;N 是氮,

[0088] x 是选自 1 和 2 的整数 ;

[0089] y 是选自 1 和 2 的整数 ;

[0090] $x+y=3$;

[0091] R^4 是选自 (C_7-C_{100}) 芳烷基, (C_6-C_{100}) 芳基, (C_1-C_{100}) 烷基或 (C_2-C_{100}) 二烷基醚 (烷基 -O- 烷基) 的基团, 并且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代 : (C_1-C_4) 烷基, (C_1-C_4) 烷氧基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合 ; 并且其中每个烷基可以是线形的或支化的, 以及饱和或不饱和的 ;

[0092] R^1 , R^2 和 R^3 相同或不同, 并且各自独立地选自氢 (H), (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基或 (C_3-C_{30}) 三 (烃基) 甲硅烷基, 并且其中烃基基团各自独立地选自 (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基或 (C_7-C_{16}) 芳烷基 ;

[0093] D) $(R^{13}O)_p(R^{14})_qSi-R^9-N(SiR^{10}R^{11}R^{12})_2$

[0094] 式 11

[0095] 其中 :Si 是硅 ;S 是硫 ;O 是氧 ;N 是氮,

[0096] p 是选自 1 和 2 的整数 ;

[0097] q 是选自 1 和 2 的整数 ;

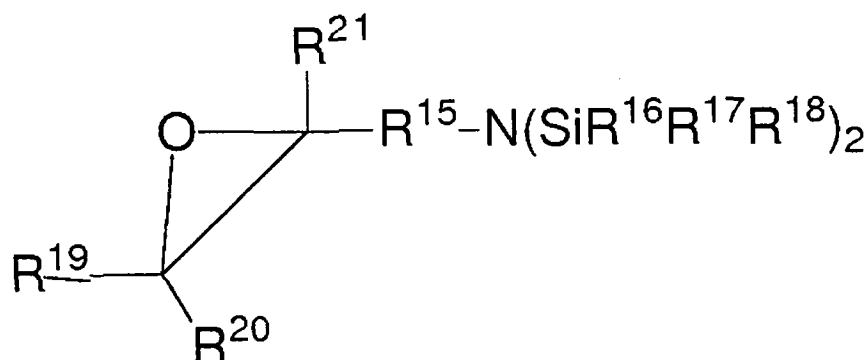
[0098] $p+q=3$;

[0099] R^9 是选自 (C_7-C_{100}) 芳烷基, (C_6-C_{100}) 芳基, (C_1-C_{100}) 烷基或 (C_2-C_{100}) 二烷基醚 (烷基 -O- 烷基) 的基团, 并且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代 : (C_1-C_4) 烷基, (C_1-C_4) 烷氧基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合 ; 并且其中每个烷基可以是线形的或支化的, 以及饱和或不饱和的 ;

[0100] R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 相同或不同, 并且各自独立地选自氢 (H), (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基或 (C_3-C_{30}) 三 (烃基) 甲硅烷基, 并且其中烃基基团各自独立地选自 (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基或 (C_7-C_{16}) 芳烷基 ;

[0101]

E)



式 12

[0102] 其中 :Si 是硅 ;S 是硫 ;O 是氧 ;N 是氮,

[0103] R^{15} 是选自 (C_7-C_{100}) 芳烷基, (C_6-C_{100}) 芳基, (C_1-C_{100}) 烷基或 (C_2-C_{100}) 二烷基醚 (烷

基-O-烷基)的基团,并且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代:(C₁-C₄)烷基,(C₁-C₄)烷氧基,(C₆-C₁₆)芳基,(C₇-C₁₆)芳烷基,胺,硫烷基或其组合;并且其中每个烷基可以是线形的或支化的,以及饱和或不饱和的;

[0104] R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ 和 R²¹ 相同或不同,并且各自独立地选自氢(H),(C₁-C₁₆)烷基,(C₆-C₁₆)芳基,(C₇-C₁₆)芳烷基或(C₃-C₃₀)三(烃基)甲硅烷基,并且其中烃基基团各自独立地选自(C₁-C₁₆)烷基,(C₆-C₁₆)芳基或(C₇-C₁₆)芳烷基,或其组合。

[0105] 在一个实施方案中,改性剂是选自式 13 的化合物:

[0106] AS-Y-Z (式 13),

[0107] 其中 Y 是(C₁₂-C₁₀₀)烷基,(C₁₂-C₁₀₀)芳烷基或(C₁₂-C₁₀₀)芳基;

[0108] S 是硫;

[0109] A 是氢,-(S)_p-R₁ 或-SiR₂R₃R₄;

[0110] Z 是-SH,-S-SiR₂R₃R₄,-S-(S)_p-R₈,-NR₉R₁₀,-NR₁₁COR₁₂ 或-COOR₁₄;

[0111] p 是数字 1、2、3、4 或 5;和

[0112] R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ 和 R₁₄ 相同或不同,并且各自独立地选自氢(H),(C₁-C₁₆)烷基,(C₆-C₁₆)芳基,(C₇-C₁₆)芳烷基或(C₃-C₃₀)三(烃基)甲硅烷基。烃基基团各自独立地选自(C₁-C₁₆)烷基,(C₆-C₁₆)芳基或(C₇-C₁₆)芳烷基。

[0113] 在一个实施方案中,改性剂是选自式 14 的化合物:

[0114] A-S-R'-S-A (式 14),

[0115] 其中 R' 是(C₁₂-C₁₀₀)烷基,其是线形的或支化的,(C₁₂-C₁₀₀)芳烷基或(C₁₂-C₁₀₀)芳基;

[0116] S 是硫;

[0117] A 为氢,-S-(S)_p-R₁ 或-SiR₂R₃R₄;

[0118] p 是数字 1、2 或 3;和

[0119] R₁, R₂, R₃ 和 R₄ 相同或不同,并且各自独立地选自(C₁-C₁₆)烷基,(C₆-C₁₆)芳基或(C₇-C₁₆)芳烷基。

[0120] 在一个实施方案中,将至少一种溶剂和至少一种材料接触,该材料包含在至少两根柱中。在进一步的实施方案中该至少两根柱以交换方式运转。示例性的交换方式是指溶剂通过第一柱,而第二柱不连通到溶剂流,并使第二柱再生或再注满和活化。一旦连通到溶剂流的第一柱耗尽,这意味着硅烷醇不能再被有效地除去,再生的或再注满和活化的第二柱再次连通到溶剂流,并且将第一柱从溶剂流阻断。

[0121] 在一个实施方案中,每个柱的长度独立地为 1-8 米,优选 3-6 米。

[0122] 在一个实施方案中,每个柱的直径独立地为 0.1-1.5 米,优选 0.2-1.0 米。

[0123] 在一个实施方案中,通过每根柱的溶剂洗脱速率独立地为 1cm/s-2cm/s。

[0124] 在一个实施方案中,在每根柱中的溶剂停留时间独立地为 1-5 分钟。

[0125] 在一个实施方案中,该至少一种溶剂通过至少两根串联连接的柱(包含该材料)。在进一步的实施方案中,监控与硅烷醇起反应和/或吸收硅烷醇的每根柱的容量。在一个实施方案中,通过在经过柱之后的溶剂中硅烷醇浓度的气相色谱来监控柱的容量。可检测的硅烷醇或硅烷醇的增加值表明该柱对于从聚合溶剂除去硅烷醇是低效的(例如,当在溶剂中检测到特定量的硅烷醇(例如 1ppm 或更多)时,柱是低效的)。在一个实施方案中,一

旦柱耗尽（满容量），该至少一种溶剂流绕过该柱并流入另一个柱。在进一步的实施方案中，使耗尽的柱再生或与新材料交换，并且其中使至少一种溶剂流改变路线而再次流入该柱。

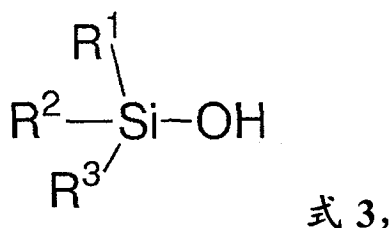
[0126] 在一个实施方案中，以 50-70m³ 溶剂 / 小时的速率回收该至少一种溶剂。

[0127] 发明的方法可包括在此描述的两个或多个实施方案的组合。

[0128] 硅烷醇

[0129] 术语硅烷醇用来表示参考式 3 在此描述的上述化合物

[0130]



[0131] 其中：

[0132] Si 是硅；O 是氧；H 是氢；

[0133] R¹, R² 和 R³ 相同或不同，并且各自独立地为具有 1-80 个非氢原子的基团，其是烃基，并且其中每个烃基基团独立地可以是线形的或支化的，饱和或不饱和的，并且其中每个烃基基团独立地任选被 (C1-C4) 烷基，(C1-C4) 烷氧基，(C7-C16) 芳基，(C7-C16) 芳烷基取代。

[0134] 更特别地 R¹, R² 和 R³ 相同或不同，并且各自独立地为具有 1-20 个非氢原子的烃基，且其中每个烷基独立地可以是线形的或支化的，以及饱和或不饱和的，并且其中每个烃基基团独立地任选被 (C1-C4) 烷基，(C6-C16) 芳基，(C7-C16) 芳烷基或其组合取代。

[0135] 上述硅烷醇的具体种类包括由以下式表示的化合物：(CH₃)₃Si-OH, (CH₃CH₂)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₂)₃Si-OH, ((CH₃)₂CH)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₃)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₄)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₅)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₆)₃Si-OH, ((CH₃)₃C)(CH₃)₂Si-OH, ((CH₃)₂CH-CH₂)(CH₃)₂Si-OH, ((CH₃)₂CH)(CH₃)₂Si-OH, ((CH₃)₂CH)₂(CH₃)Si-OH, ((CH₃)₂CH-CH₂)₂(CH₃)Si-OH, ((CH₃)₂CH-CH₂)₃Si-OH, (PhCH₂)(CH₃)₂Si-OH, (PhCH₂)₃Si-OH, (Ph)(CH₃)₂Si-OH, (Ph)₂(CH₃)Si-OH, (Ph)₃Si-OH 和 (PhCH₂)(Ph)₂Si-OH。

[0136] 上述硅烷醇更具体的种类包括由以下式表示的化合物：(CH₃)₃Si-OH, (CH₃CH₂)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₃)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₅)₃Si-OH, ((CH₃)₃C)(CH₃)₂Si-OH 和 (Ph)₃Si-OH。

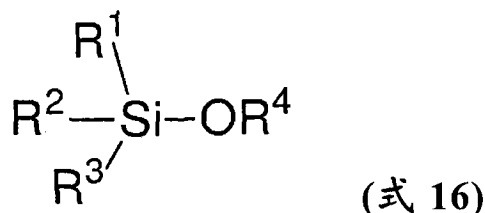
[0137] 上述限定的硅烷醇可自作为官能团存在于聚合物上的 -S-SiR₃, =N-SiR₃ 或 =P-SiR₃ 部分或位置形成，或作为水解过程的结果而存在于改性剂化合物上。水解在水或含水介质存在下发生，并在质子化试剂如有机酸或无机酸存在下被促进。

[0138] 根据式 15 的醇可用作质子化试剂。

[0139] R₄-OH(式 15)。

[0140] 醇(式 4)与根据式 8-14 的化合物、或者与根据式 8-14 的化合物改性的聚合物(其包括但不限于聚合物 8P-12P 和 18P-20P)的反应，可导致根据式 16 的化合物的形成。

[0141]



[0142] 其中:Si 是硅;O 是氧;H 是氢;

[0143] R₁, R₂, R₃ 和 R₄ 相同或不同,并且各自独立地为具有 1-80 个非氢原子的基团,其是烃基,且其中每个烃基基团独立地可以是线形的或支化的,饱和或不饱和的,并且其中每个烃基基团独立地任选被 (C₁-C₄) 烷基, (C₁-C₄) 烷氧基, (C₆-C₁₆) 芳基, (C₇-C₁₆) 芳烷基或其组合取代。

[0144] 更特别地 R₁, R₂, R₃ 和 R₄ 相同或不同,并且各自独立地为具有 1-20 个非氢原子的烃基,和其中每个烷基独立地可以是线形的或支化的,饱和或不饱和的,和其中每个烃基基团独立地任选被 (C₁-C₄) 烷基, (C₆-C₁₆) 芳基, (C₇-C₁₆) 芳烷基或其组合取代。

[0145] 优选具体的 R₄- 基团包括由以下式表示的以下部分: -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₄CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -(CH₂)₆CH₃, -C(CH₃)₃, -CH₂-CH(CH₃)₂ 和 -CH₂Ph。

[0146] 质子化试剂例如如有机酸或无机酸或水,当各自在聚合物汽提过程中存在时,其使根据式 5 的甲硅烷基醚类化合物定量地或至少部分地转化成根据式 3 的硅烷醇化合物。

[0147] 改性剂

[0148] 改性剂包括根据式 17 的化合物:

[0149] AS-Y-Zm (式 17),

[0150] 其中 Y 是 (C₁₂-C₁₀₀) 芳烷基, (C₁₂-C₁₀₀) 芳基, (C₁₂-C₁₀₀) 烷基或 (C₁₂-C₁₀₀) 二烷基醚 (烷基-O-烷基), 并且其中各自可以任选被 (C₁-C₄) 烷基, (C₁-C₄) 烷氧基, (C₆-C₁₆) 芳基, (C₇-C₁₆) 芳烷基, 腈, 胺, NO₂, 烷氧基, 硫烷基或其组合取代;

[0151] S 是硫;

[0152] A 为氢, -(S)_p-R₁ 或 -MR₂R₃R₄;

[0153] Z 是 -SH, -S-MR₅R₆R₇, -S-(S)_p-R₈, -NR₉R₁₀, -NR₁₁CO₂R₁₂, -O-CO-R₁₃, -NCO 或 -COOR₁₄;

[0154] M 是硅或锡;

[0155] N 是氮;

[0156] O 是氧;和

[0157] m 是数字 1、2 或 3;

[0158] p 是数字 1、2、3、4 或 5;和

[0159] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 和 R₁₄ 相同或不同,且各自独立地选自氢 (H), (C₁-C₁₆) 烷基, (C₆-C₁₆) 芳基, (C₇-C₁₆) 芳烷基或 (C₃-C₃₀) 三(烃基)甲硅烷基。烃基基团各自独立地选自 (C₁-C₁₆) 烷基, (C₆-C₁₆) 芳基或 (C₇-C₁₆) 芳烷基。优选地 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 和 R₁₄ 相同或不同,并且各自独立地选自氢 (H), (C₁-C₁₆) 烷基或三烷基甲硅烷基。

[0160] 在一个实施方案中, Y 是 (C₁₂-C₁₀₀) 芳烷基, (C₁₂-C₁₀₀) 芳基, (C₁₂-C₁₀₀) 烷基或

(C₁₂-C₁₀₀) 二烷基醚 (烷基 -O- 烷基), 并且其中各自可以是线形的或支化的, 饱和或不饱和的, 且任选被 (C₁-C₄) 烷基, (C₁-C₄) 烷氧基, (C₆-C₁₆) 芳基, (C₇-C₁₆) 芳烷基, 腈, 胺, NO₂, 烷氧基, 硫烷基或其组合取代。

[0161] 应当理解在此描述的 Y 至少是二价。

[0162] 尽管未显示在式 17 中, 很清楚的是上述化合物包括它们的相应的路易斯碱加合物 (例如, 与硅原子配位的溶剂分子四氢呋喃, 二乙醚, 二甲氧基乙烷)。

[0163] 在此使用的术语“芳基”是指至少一个芳环并且也可以指两个或多个芳环。应当理解在此描述的用作“Y”的芳基至少是二价。

[0164] 在此使用的术语“芳基”应当理解为包括苯基, 联苯和其它的苯型化合物, 各自任选被烷基, 烷氧基, 羟基或其它杂原子如氮、硫和磷取代。

[0165] 在此使用的术语“烷基”是指至少一个脂族基, 并且也可以指两个 或更多个脂族基。烷基可以是线形的, 支化的, 环状的或其组合, 以及饱和或不饱和的。应当理解在此描述的用作“Y”的烷基至少为二价。在此使用的术语“烷基”应当理解为均包括直链脂族烃基团, (例如, 甲基 (Me), 乙基 (Et), 正丙基 (Pr), 正丁基 (Bu), 正戊基, 正己基等), 支化脂族烃基团 (例如, 异丙基, 叔丁基等) 和碳基非芳环, 脂族烃基团。在此, “烷基”是指饱和和线形、支化、环状或其组合的脂族烃基团, 以及不饱和、线形、支化、环状或其组合的脂族烃基团。

[0166] 在此使用的术语“芳烷基”是指至少一个芳环, 并且还至少有一个烷基。应当理解在此描述的用作“Y”的芳烷基至少是二价。术语“芳烷基”应当理解为表示键合于烷基的芳基。

[0167] 在此使用的术语“烷氧基”应当理解为包括甲氧基 (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。

[0168] 在此使用的名称 (C_a-C_b) 例如 (C₁₂-C₁₀₀) 是用来表示从 a 到 b 的碳原子范围并包括所有从 a 到 b 的单个值和子范围。

[0169] 在一个实施方案中, 上述改性剂选自由式 13 定义的种类:

[0170] AS-Y-Z (式 13),

[0171] 其中 Y 是 (C₁₂-C₁₀₀) 烷基, (C₁₂-C₁₀₀) 芳烷基或 (C₁₂-C₁₀₀) 芳基;

[0172] S 是硫;

[0173] A 为氢, -(S)_p-R₁ 或 -SiR₂R₃R₄;

[0174] Z 是 -SH, -S-SiR₂R₃R₄, -S-(S)_p-R₈, -NR₉R₁₀, -NR₁₁COR₁₂ 或 -COOR₁₄;

[0175] p 是数字 1、2、3、4 或 5; 和

[0176] R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ 和 R₁₄ 相同或不同, 且各自独立地选自氢 (H), (C₁-C₁₆) 烷基, (C₆-C₁₆) 芳基, (C₇-C₁₆) 芳烷基或 (C₃-C₃₀) 三 (烃基) 甲硅烷基。烃基基团各自独立地选自 (C₁-C₁₆) 烷基, (C₆-C₁₆) 芳基或 (C₇-C₁₆) 芳烷基。优选地 R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ 和 R₁₄ 相同或不同, 且各自独立地选自氢 (H), (C₁-C₁₆) 烷基或 (C₁-C₁₆) 三烷基甲硅烷基; 且烷基尤其包括 Me, Et, Pr 和 Bu。

[0177] 尽管未显示在式 13 中, 应当理解的是上述化合物包括它们的相应的路易斯碱加合物 (例如, 与硅原子配位的溶剂分子四氢呋喃, 二乙醚, 二甲氧基乙烷)。

[0178] 在一个实施方案中, Y 是 (C₁₂-C₁₀₀) 芳烷基, (C₁₂-C₁₀₀) 芳基, (C₁₂-C₁₀₀) 烷基或

(C₁₂-C₁₀₀) 二烷基醚(烷基-O-烷基), 且其中各自可以是线形的或支化的, 饱和或不饱和的, 并且任选被(C₁-C₄) 烷基, (C₁-C₄) 烷氧基, (C₇-C₁₆) 芳基, (C₇-C₁₆) 芳烷基, 腈, 胺, NO₂, 烷氧基, 硫烷基或其组合取代。

[0179] 应当理解在此描述的 Y 至少是二价。

[0180] 上述改性剂的优选的具体种类包括由下式表示的化合物(和未示出的它们的相应的路易斯碱加合物):

[0181] Me₃Si-S-(CH₂)₁₈-S-SiMe₃, Et₃Si-S-(CH₂)₁₈-S-SiEt₃, (iPr)₃Si-S-(CH₂)₁₈-S-Si(iPr)₃, tBu(Me)₂Si-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂tBu, nBu(Me)₂Si-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂nBu, Ph(Me)₂Si-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂Ph, Bz(Me)₂Si-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂Bz, (Ph)₃Si-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Ph)₃, H-S-(CH₂)₁₈-S-SiMe₃, H-S-(CH₂)₁₈-S-SiEt₃, H-S-(CH₂)₁₈-S-Si(iPr)₃, H-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Ph)₃, H-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂tBu, H-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂nBu, H-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂Ph, H-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂Bz, Me₃Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-SiMe₃, Et₃Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-SiEt₃, (iPr)₃Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(iPr)₃, tBu(Me)₂Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂tBu, nBu(Me)₂Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂nBu, Ph(Me)₂Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂Ph, Bz(Me)₂Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂Bz, (Ph)₃Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Ph)₃, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-SiMe₃, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-SiEt₃, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(iPr)₃, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Ph)₃, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂tBu, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂nBu, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂Ph, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂Bz, Me₃Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-SiMe₃, Et₃Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-SiEt₃, (iPr)₃Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(iPr)₃, tBu(Me)₂Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂tBu, nBu(Me)₂Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂nBu, Ph(Me)₂Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂Ph, Bz(Me)₂Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂Bz, (Ph)₃Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Ph)₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-SiMe₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-SiEt₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(iPr)₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Ph)₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂tBu, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂nBu, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂Ph, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂Bz, 在以上式中, 标记“Bz”指苄基(-CH₂-Ph 或 -CH₂-C₆H₅)。

[0182] 在一个实施方案中, 改性剂是以下试剂之一:

[0183] A) (R¹O)₃Si-R⁴-S-SiR³₃(式 8)

[0184] 其中:

[0185] Si 是硅; S 是硫; O 是氧; N 是氮,

[0186] R⁴ 是选自(C₇-C₁₀₀) 芳烷基, (C₆-C₁₀₀) 芳基, (C₁-C₁₀₀) 烷基或(C₂-C₁₀₀) 二烷基醚(烷基-O-烷基)的基团, 并且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代:(C₁-C₄) 烷基, (C₁-C₄) 烷氧基, (C₆-C₁₆) 芳基, (C₇-C₁₆) 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合, 并且其中每个烷基可以是线形的或支化的, 以及饱和或不饱和的,

[0187] 应当理解在此描述的 R⁴ 至少是二价。

[0188] R¹ 和 R³ 相同或不同, 并且各自独立地选自氢(H), (C₁-C₁₆) 烷基, (C₆-C₁₆) 芳基, (C₇-C₁₆) 芳烷基或(C₃-C₃₀) 三(烷基)甲硅烷基, 和其中该烃基基团各自独立地选自(C₁-C₁₆) 烷基, (C₆-C₁₆) 芳基或(C₇-C₁₆) 芳烷基;

[0189] B) $(R^{13}O)_3Si-R^9-N(SiR^{10}R^{11}R^{12})_2$ (式 9)

[0190] 其中 :Si 是硅 ;S 是硫 ;O 是氧 ;N 是氮,

[0191] R^9 是选自 (C_7-C_{100}) 芳烷基, (C_6-C_{100}) 芳基, (C_1-C_{100}) 烷基或 (C_2-C_{100}) 二烷基醚 (烷基 -O- 烷基) 的基团, 且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代: (C_1-C_4) 烷基, (C_1-C_4) 烷氧基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合 ; 且其中每个烷基可以是线形的或支化的, 以及饱和或不饱和的。

[0192] 应当理解在此描述的 R^9 至少是二价 ;

[0193] R^{10} , R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 相同或不同, 且各自独立地选自氢 (H), (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基或 (C_3-C_{30}) 三 (烃基) 甲硅烷基, 且其中烃基基团各自独立地选自 (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基或 (C_7-C_{16}) 芳烷基 ;

[0194] C) $(R^1O)_x(R^2)_ySi-R^4-S-SiR^3_3$ (式 10),

[0195] 其中 :

[0196] Si 是硅 ;S 是硫 ;O 是氧 ;N 是氮,

[0197] x 是选自 1 和 2 的整数 ;

[0198] y 是选自 1 和 2 的整数 ;

[0199] $x+y=3$;

[0200] R^4 是选自 (C_7-C_{100}) 芳烷基, (C_6-C_{100}) 芳基, (C_1-C_{100}) 烷基或 (C_2-C_{100}) 二烷基醚 (烷基 -O- 烷基) 的基团, 且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代: (C_1-C_4) 烷基, (C_1-C_4) 烷氧基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合 ; 且其中每个烷基可以是线形的或支化的, 以及饱和或不饱和的 ;

[0201] 应当理解在此描述的 R^4 至少是二价 ;

[0202] R^1 , R^2 和 R^3 相同或不同, 且各自独立地选自氢 (H), (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基或 (C_3-C_{30}) 三 (烃基) 甲硅烷基, 且其中烃基基团各自独立地选自 (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基或 (C_7-C_{16}) 芳烷基 ;

[0203] D) $(R^{13}O)_p(R^{14})_qSi-R^9-N(SiR^{10}R^{11}R^{12})_2$ (式 11)

[0204] 其中 :

[0205] Si 是硅 ;S 是硫 ;O 是氧 ;N 是氮,

[0206] p 是选自 1 和 2 的整数 ;

[0207] q 是选自 1 和 2 的整数 ;

[0208] $p+q=3$;

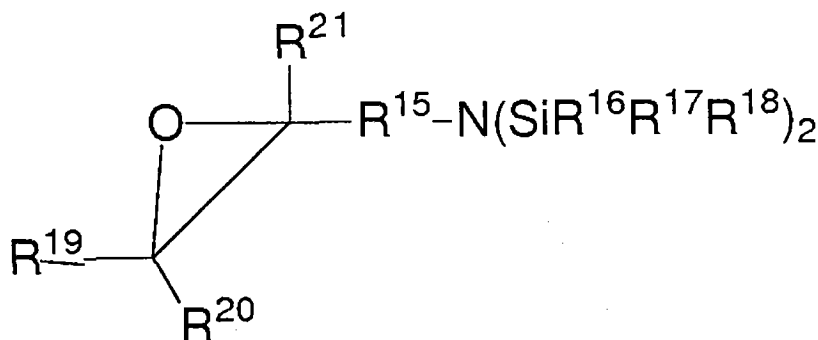
[0209] R^9 是选自 (C_7-C_{100}) 芳烷基, (C_6-C_{100}) 芳基, (C_1-C_{100}) 烷基或 (C_2-C_{100}) 二烷基醚 (烷基 -O- 烷基) 的基团, 且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代: (C_1-C_4) 烷基, (C_1-C_4) 烷氧基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基, 胺, 硫烷基或其组合 ; 且其中每个烷基可以是线形的或支化的, 以及饱和或不饱和的,

[0210] 应当理解在此描述的 R^9 是至少二价 ;

[0211] R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 相同或不同, 且各自独立地选自氢 (H), (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基, (C_7-C_{16}) 芳烷基或 (C_3-C_{30}) 三 (烃基) 甲硅烷基, 且其中烃基基团各自独立地选自 (C_1-C_{16}) 烷基, (C_6-C_{16}) 芳基或 (C_7-C_{16}) 芳烷基 ;

[0212]

E)



(式 12)

[0213] 其中：

[0214] Si 是硅；S 是硫；O 是氧；N 是氮，

[0215] R^{15} 是选自 (C_7-C_{100}) 芳烷基， (C_6-C_{100}) 芳基， (C_1-C_{100}) 烷基或 (C_2-C_{100}) 二烷基醚（烷基-O-烷基）的基团，且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代： (C_1-C_4) 烷基， (C_1-C_4) 烷氧基， (C_6-C_{16}) 芳基， (C_7-C_{16}) 芳烷基，胺，硫烷基或其组合；且其中每个烷基可以是线形的或支化的，以及饱和或不饱和的；

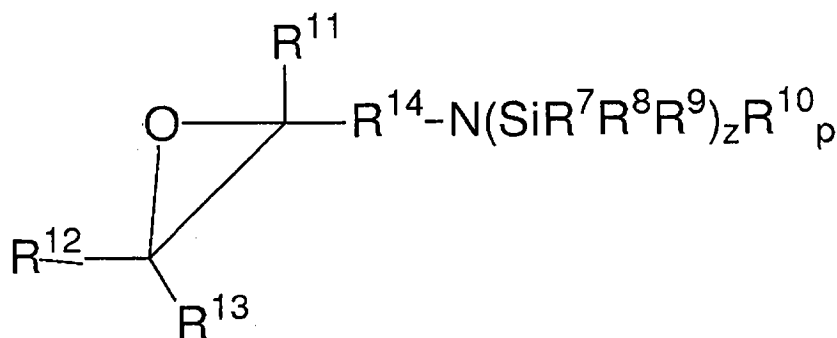
[0216] 应当理解在此描述的 R^{15} 至少为二价；

[0217] R^{16} ， R^{17} ， R^{18} ， R^{19} ， R^{20} 和 R^{21} 相同或不同，且各自独立地选自氢（H）， (C_1-C_{16}) 烷基， (C_6-C_{16}) 芳基， (C_7-C_{16}) 芳烷基或 (C_3-C_{30}) 三（烷基）甲硅烷基，且其中烷基基团各自独立地选自 (C_1-C_{16}) 烷基， (C_6-C_{16}) 芳基或 (C_7-C_{16}) 芳烷基，或其组合。

[0218] 另外的改性剂包括以下化合物：

[0219] $(R60)_x(R5)_ySi-R'-S-SiR7R8R9$ (式 18)，[0220] $(R60)_x(R5)_ySi-R'-N(SiR7R8R9)_zR^{10}_p$ (式 19)，和

[0221]



(式 20),

[0222] 其中：Si 是硅；S 是硫；O 是氧；N 是氮；

[0223] x 是选自 1、2 和 3 的整数；

[0224] y 是选自 0、1 和 2 的整数；

[0225] $x+y=3$ ；z 是选自 1 或 2 的整数，[0226] p 是选自 0 或 1 的整数且 $z+p=2$ ；

[0227] R' 和 R^{14} 各自独立地选自 (C_7-C_{100}) 芳烷基， (C_6-C_{100}) 芳基， (C_1-C_{100}) 烷基或 (C_2-C_{100}) 二烷基醚（烷基-O-烷基）的基团，且其中每个基团任选被以下基团中的至少一个取代： (C_1-C_4) 烷基， (C_1-C_4) 烷氧基， (C_6-C_{16}) 芳基， (C_7-C_{16}) 芳烷基，胺，硫烷基或其组合；且其中每个烷基可以是线形的或支化的，以及饱和或不饱和的。

[0228] 应当理解在此描述的 R' 和 R¹⁴ 各自至少是二价。

[0229] R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12 和 R13 相同或不同, 且各自独立地选自氢 (H), (C1-C16) 烷基, (C6-C16) 芳基, (C7-C16) 芳烷基或 (C3-C30) 三(烷基)甲硅烷基, 且其中烃基基团各自独立地选自 (C1-C16) 烷基, (C6-C16) 芳基, (C7-C16) 芳烷基或其组合。

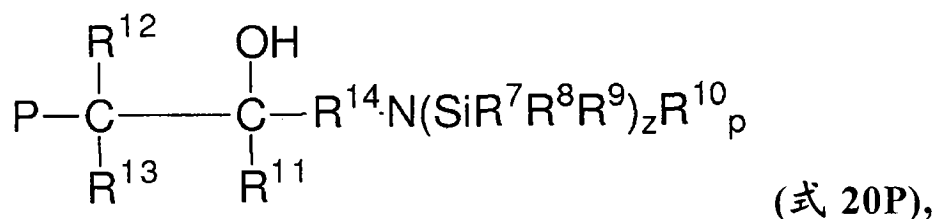
[0230] R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12 和 R13 优选是 (C1-C16) 烷基, 更优选 (C1-C8) 烷基并最优选 (C1-C5) 烷基, 尤其包括: Me, Et, Pr 和 Bu; 并且 R' 和 R14 是 (C7-C100) 芳烷基, (C6-C100) 芳基, (C1-C100) 烷基或 (C2-C100) 二烷基醚(烷基-O-烷基), 且其中各自可以是线形的或支化的, 饱和或不饱和的, 并任选被 (C1-C4) 烷基, (C1-C4) 烷氧基, (C6-C16) 芳基, (C7-C16) 芳烷基, 腈, 胺, NO₂, 烷氧基或硫烷基; 优选 (C1-C16) 烷基, 以及更优选 (C1-C5) 烷基所取代。

[0231] 改性聚合物

[0232] 在水解之前, 改性聚合物包括但不限于以下聚合物。

[0233] A) 使用改性剂 20 改性之后的聚合物:

[0234]



[0235] 其中 P 是聚合物链, 且其中所有其它字母如上所述。

[0236] B) 使用改性剂 19 改性之后的聚合物:

[0237] (P)_r-(R60)_q(R5)_ySi-R'-N(SiR⁷R⁸R⁹)_zR¹⁰_p (式 19P)

[0238] 其中 P 是聚合物链, r 是 1 或 2, 且 q 是 0 或 1, 且其中所有的其它字母如上所述。

[0239] C) 使用改性剂 18 改性之后的聚合物:

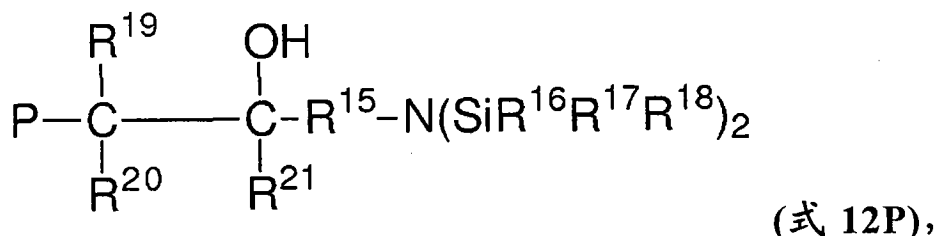
[0240] (P)_u-(R60)_z(R5)_ySi-R'-S-SiR⁷R⁸R⁹ (式 18P)

[0241] 其中 P 是聚合物链, u 是 1 或 2, 且 z 是 0 或 1,

[0242] 且其中所有的其它字母如上所述。

[0243] D) 使用改性剂 12 改性之后的聚合物:

[0244]



[0245] 其中 P 是聚合物链, 且其中所有其它字母如上所述。

[0246] E) 使用改性剂 11 改性之后的聚合物:

[0247] (P)_s(R¹³O)_r(R¹⁴)_qSi-R'-N(SiR¹⁰R¹¹R¹²)₂ (式 11P)

[0248] 其中 P 是聚合物链, 且 s 是 1 或 2, 且 r 是 0 或 1, 且其中所有的其它字母如上所述。

[0249] F) 使用改性剂 10 改性之后的聚合物：

[0250] $(P)_u(R^1O)_z(R^2)_ySi-R^4-S-SiR^3_3$ (式 10P)

[0251] 其中 P 是聚合物链, u 是 1 或 2, 且 z 是 0 或 1, 且其中所有的其它字母如上所述。

[0252] G) 使用改性剂 9 改性之后的聚合物：

[0253] $(P)_a(R^{13}O)_bSi-R^9-N(SiR^{10}R^{11}R^{12})_2$ (式 9P)

[0254] 其中 P 是聚合物链, a 是 1、2 或 3, 且 b 是 0、1 或 2, 且其中所有其它字母如上所述。

[0255] H) 使用改性剂 8 改性之后的聚合物：

[0256] $(P)_a(R^1O)_bSi-R^4-S-SiR^3_3$ (式 8P)

[0257] 其中 P 是聚合物链, a 是 1、2 或 3, 且 b 是 0、1 或 2, 且其中所有的其它字母如上所述。

[0258] 尽管未显示在式 8P-12P 和 18P-20P 中, 应当理解上述化合物包括它们的相应的路易斯碱加合物 (例如用硅原子配位的溶剂分子四氢呋喃, 二乙醚, 二甲氧基乙烷)。上述改性剂具体的优选种类包括引入专利申请 W008/076875, W007/047943, W003/029299, JP2003-171418 和美国临时申请号 61/059278 的化合物 (以及未显示的它们的相应的路易斯碱加合物), 每篇在此引为参考。

[0259] 依据添加的包括但不限于有机或无机酸或水的质子化试剂, 分别从在溶液中的根据式 8A-12A 和 18A-20A 的聚合物和改性剂制备的根据式 8P-12P 和 18P-20P 的改性聚合物也形成根据式 3 的硅烷醇。

[0260] 依据添加的根据式 15 的醇, 包含分别来自根据式 8A-12A 和 18A-20A 的改性剂的部分的式 8P-12P 和 18P-20P 的改性聚合物也形成根据式 16 的甲硅烷基醚型化合物。

[0261] 质子化试剂包括但不限于有机酸, 无机酸, 或水, 其存在于聚合物汽提过程中, 将根据式 16 的甲硅烷基醚化合物定量地或至少部分地转化成根据式 3 的硅烷醇化合物。

[0262] 氧化铝

[0263] 已发现“硅烷醇-捕捉剂”, 如氧化铝, 二氧化硅, 铝硅酸盐或分子筛可用于将顺序间歇或连续聚合法中的硅烷醇从溶剂除去。特别地, 可将硅烷醇杂质从用于顺序间歇或连续生产改性共轭二烯- α -烯烃共聚物或改性共轭二烯均聚物的聚合溶剂中除去。在优选的方法中, 聚合物是改性丁二烯-苯乙烯共聚物或改性聚丁二烯。

[0264] 该“硅烷醇-捕捉剂”如氧化铝免除了对为用作“硅烷醇-中和剂”而添加连续增加的烷基金属引发剂浓度的需求, 因此节约了引发剂成本。此外, 为除去硅烷醇而利用氧化铝, 这简化了对在顺序间歇聚合法中下一次间歇聚合需要的引发剂化合物浓度的评估, 和/或简化了在一致的长期连续阴离子聚合法中引发剂浓度的评估。因此, 利用氧化铝作为“硅烷醇-捕捉剂”带来技术上可行、经济合算且容易控制的阴离子溶液聚合法。

[0265] 在一个实施方案中, 通过与活性铝氧化物 (也称为氧化铝) 接触有效地除去硅烷醇化合物。通过温和煅烧氢氧化铝 (三水合铝, 勃姆石) 制备典型的活性铝氧化物或氧化铝 (Al₂O₃), 其是从铝矾土工业制备铝的中间体。它从铝酸钠溶液沉淀 (结晶)。通过加热氢氧化铝, 可除去在 450°C-500°C 获得的约 33% 构成水, 由此勃姆石的晶体结构保持完整。

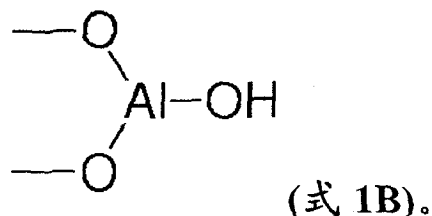
[0266] 此外, 对于溶剂纯化, 活性氧化铝可用于从有机溶剂除去水。将这样的水吸收在氧化铝空穴中。根据活化条件如活化温度和活化周期的持续时间, 活性氧化铝可包含不同的

水量。该水含量可以为 0.5-20%。根据在氧化铝中的水浓度,不同的氧化铝活性,也称为 Brockmann 活性 [例如,参见 Sigma-Aldrich webpage :http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich/Tech_Bulletins/AL_143/Activated_Alumina.html]。

[0267] 优选地用具有最低的水含量的氧化铝获得对于水的最高氧化铝活性。在最低的水浓度的情况下,氧化铝穴是空的,并可由水或其它极性化合物占用。

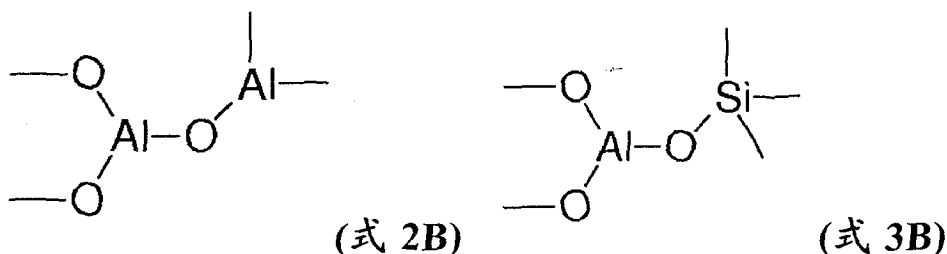
[0268] 氧化铝包含如以下式 1B 所示的在氧化铝表面上键合的羟基

[0269]



[0270] 已经发现键合羟基可与包含金属 -OH 基、特别是 Al-OH 或 Si-OH 基的分子缩合,并形成根据如下式 2B 或式 3B 的稳定的化学部分,其在高温下不能再转变。

[0271]



[0272] 因此,两个机理导致有效地除去存在于非极性溶剂中的硅烷醇化合物:A) 通过硅烷醇 Si-OH 基与位于氧化铝表面的 Al-OH 基缩合形成共价键,和

[0273] B) 在活性氧化铝空穴中吸收硅烷醇分子。需要两个机理 A) 和 B) 来有效地除去不同类型的硅烷醇。应该预料到,如通过具有增加的烷基的硅烷醇而使硅烷醇无极性增加,机理 A) 的贡献随着该增加而增加。通过与位于氧化铝表面的 Al-OH 基起反应的长链和短链硅烷醇,在氧化铝穴中吸收更少极性基团的倾向降低。此外,硅烷醇吸收度取决于氧化铝穴的尺寸。如果穴太大,机理 A) 仍然发生,而将硅烷醇分子保持在穴中的倾向基于极性基团相互作用会变低。因此,为了有效的从溶剂除去硅烷醇,穴尺寸也是主要的。

[0274] 根据在氧化铝表面上的羟基或酸阴离子基浓度如氯化物阴离子浓度,获得具有不同 pH 值的不同氧化铝等级。通常具有 pH11-pH3 的 pH 值的氧化铝等级是有效的。尽管铝的 pH 没有显示出对存在于非极性溶剂中硅烷醇减少的显著影响,优选具有中性 pH 值即 pH = 7 或接近 pH = 7 的氧化铝等级用于有效的除去硅烷醇。因此,硅烷醇与位于氧化铝表面的 -OH 基未必一定是酸催化的。

[0275] 在使用硅氧烷的比较试验中证明机理 A (稳定的键形成) 对于硅烷醇除去的重要作用。示例性的六甲基二硅氧烷和氧化铝接触,但可测量在非极性溶剂中的硅氧烷浓度未降低。根据或与机理 A 类似,没有反应基团可以用来在氧化铝表面上的共价键形成下反应。此外,存在于硅氧烷的极性 Si-O-Si 键证明极性不足以吸收在氧化铝穴中的分子 (机理 B)。

[0276] 在一个实施方案中,氧化铝具有 0.1-0.5mL/g 的孔隙体积, **0.15-0.7Å** 的孔隙直

径和 50-300m²/g 的比表面积。

[0277] 在一个实施方案中,铝选自列于下表 1 的化合物。

[0278] 表 1:氧化铝等级 (CAMAG 的网页)

[0279]

分类	5016-A 碱性	507-C 中性	504-C 酸性
5% 水性悬浮液的 pH (搅拌)	9.5±0.5	7.0±0.5	4.5±0.5
比表面积[m ² /g]	150±10 %	150±10 %	150±10 %
Brockmann 活性	任意	任意	任意
平均孔径[Å]	60	60	60
孔体积[mL/g]	~ 0.25	~ 0.25	~ 0.25
Cl ⁻ [mval/g]	无	0.03	0.14
Fe ₂ O ₃ [%]	0.01-0.03	0.01-0.03	0.01-0.03
Na ₂ O[%]	0.25-0.4	0.25-0.4	0.25-0.4
体密度[g/L]	~ 920	~ 920	~ 920

[0280] 在一个实施方案中,氧化铝具有 40 埃 -80 埃、优选 50 埃 -70 埃的平均孔隙直径。

[0281] 在一个实施方案中,氧化铝具有 0.1-0.5mL/g、优选 0.2-0.3mL/g 的孔体积。

[0282] 已经发现使硅烷醇接触氧化铝,有效地除去在改性聚合物制备过程中形成作为杂质的硅烷醇。

[0283] 在一个实施方案中,通过利用氧化铝床技术是优选的。在进一步的实施方案中,氧化铝位于至少一个柱中。“包含聚合溶剂的硅烷醇”包括从包含聚合物溶液的溶剂除去的溶剂以及来源于溶剂储存容器的溶剂的两种溶剂,并可通过包含活性氧化铝的柱。

[0284] 在一个实施方案中,包含氧化铝的柱可在惰性条件下加热到在 100℃ -500℃ 范围内的温度以将至少部分氧化铝活化和再生。活化步骤从氧化铝除去大部分被吸收的化合物,例如,如水,醇和硅烷醇。根据存在于溶剂中的硅烷醇类型,接触氧化铝的硅烷醇不能实现其原始容量。降低的容量可解释为具有可获得的氧化铝表面 Al-OH 基的减少。需要从溶剂除去的硅烷醇化合物的结构决定有效除去硅烷醇方法所需的氧化铝类型。在主要由机理 A 起作用的硅烷醇除去机理的情况下,氧化铝需要更频繁地由新氧化铝代替来保持不变的高的硅烷醇除去性能。当存在用于交换的两个或更多个并联的氧化铝柱时,工艺过程例如一定不会因为氧化铝交换而间断或停止。

[0285] 在一个实施方案中,可将每个包含氧化铝的一个或更多个浆料容器中的硅烷醇除去。在进一步的实施方案中,对于间歇操作,聚合溶剂与活性氧化铝搅拌预定的时段,和随后将溶剂通过应用减压蒸馏出,滤去或除去,具有最小干扰的沉淀固体氧化铝相。在又一个

实施方案中,对于包含氧化铝浆料的连续运行的容器,当实现需要的停留时间时,将聚合溶剂从浆料容器除去。

[0286] 通常在聚合物制备方法的过程中形成相对于被加到包含聚合物的溶液的改性剂的 1-100mol%,优选 10-100mol%,更优选 30-100mol%的硅烷醇。

[0287] 在完成包括结束的汽提过程的聚合物制备过程之后,通常 1-500ppm,更通常 1-250ppm,并且甚至更通常 1-120ppm 的硅烷醇存在于聚合溶剂中。通常每小时 1-500 吨、优选每小时 1-100 吨、或更优选每小时 3-75 吨的回收的“包含硅烷醇的聚合溶剂”需要从硅烷醇纯化。通常将不含聚合物的溶剂纯化以除去硅烷醇。

[0288] 在一个实施方案中,氧化铝浓度需要调节到硅烷醇与氧化铝浓度在 10-100000ppm,优选 100-70000ppm 和更优选 1000-50000ppm(1000-50000mg 硅烷醇/kg 氧化铝)的范围。例如,如果存在 10 吨包含 30ppm(300g)硅烷醇的聚合溶剂,氧化铝浓度需要在 6kg 氧化铝(相对于氧化铝 50000ppm 硅烷醇)到 300kg 氧化铝(相对于氧化铝 1000ppm 硅烷醇)范围内。

[0289] 在一个实施方案中,每 100 克溶剂的氧化铝与硅烷醇的重量比为 300/1-25/1,优选 250/1-40/1,和更优选 200/1-50/1。

[0290] 在一个实施方案中,包含氧化铝的柱的工作温度为 0℃ -150℃,优选 10℃ -100℃ 和最优选 20℃ -80℃。

[0291] 在一个实施方案中,“包含氧化铝的溶剂浆料”的工作温度为 0℃ -150℃,优选 10℃ -100℃ 和最优选 20℃ -80℃。

[0292] 在一个实施方案中,将氧化铝在惰性气氛下加热到 100℃ -500℃ 的温度用于氧化铝活化和再生。

[0293] 在一个实施方案中,以大于 80%的聚合转化率和以更优选大于 90%的转化率添加改性剂。

[0294] 在一个实施方案中,将改性剂在聚合期间间歇地添加(以定期的或不定间隔)。在又一个实施方案中,以大于 80%的聚合转化率和以更优选大于 90%的转化率添加改性剂。

[0295] 在一个实施方案中,在聚合期间连续地添加改性剂。在进一步的实施方案中,以在大于 80%的聚合转化率和以更优选大于 90%的转化率添加改性剂。

[0296] 在一个实施方案中,改性聚合物包含每克聚合物来源于添加的改性剂的 0.0005-0.300 毫摩尔部分。优选改性聚合物包含每克聚合物来源于添加的改性剂的 0.0010-0.100 毫摩尔部分。甚至更加优选改性聚合物包含每克聚合物来源于添加的改性剂的 0.0015-0.050 毫摩尔部分。

[0297] 在一个实施方案中,在制备改性聚合物的过程中使用的改性剂总量的 0.1-99.9wt%反应来形成改性聚合物。

[0298] 在一个实施方案中,为了改性聚合物链端,在制备改性聚合物的过程中使用的改性剂总量的 30-99.9wt%反应来形成改性聚合物。

[0299] 在另一个实施方案中,以 0.0050-0.700mmol/g 的未改性的聚合物、优选 0.0080-0.50mmol/g 的未改性的聚合物和更优选 0.010-0.35mmol/g 未改性的聚合物的量向未改性的聚合物添加如根据式 13、14 和 17 的骨架改性剂。

[0300] 改性剂的范围、单体比基引发剂的范围、聚合温度和聚合方法等公开在

W008/076875, W007/047943 和 国际 申 请 号 PCT/US2009/045553(美 国 临 时 申 请 号 61/059278) 中, 每篇在此引为参考。

[0301] 聚合

[0302] 一般而言, 二烯系单体的聚合或二烯系单体与 α 烯烃单体的聚合可在现有技术公知的用于阴离子活性型聚合反应、用于金属络合物催化剂基聚合反应或用于自由基乳液聚合反应的条件完成。用于该聚合, 典型的温度为 $-50-250^{\circ}\text{C}$, 优选 $0-120^{\circ}\text{C}$ 。反应温度可以与聚合引发温度相同。可在大气压、低大气压, 或高达或乃至高于 500MPa 的高压下连续地或不连续地实现聚合。优选在 0.01-500MPa, 更优选 0.01-10MPa 和最优选 0.1-2MPa 的压力进行聚合。可施加高压。在这样的高压法中, 也可使用具有良好结果的根据本发明的引发剂。溶液聚合通常发生在较低的压力, 优选低于 10MPa。聚合可在气相中以及在液体反应介质中进行。

[0303] 聚合通常在间歇、连续或半连续的聚合条件下进行。聚合可作为其中形成的聚合物基本上溶于反应混合物的溶液聚合, 或其中形成的聚合物基本上不溶于反应介质的悬浮液 / 淤浆聚合, 或其中要聚合的过量单体用作反应介质的所谓的本体聚合法进行。

[0304] 在阴离子活性型聚合反应的情况下, 单体的聚合通常用阴离子引发剂引发, 例如但不限于具有至少一个锂、钠或钾原子的有机金属化合物, 并且其中有机金属化合物化合物包含 1- 约 20 个碳原子。优选地有机金属化合物具有至少一个锂原子, 如乙基锂, 丙基锂, 正丁基锂, 仲丁基锂, 叔丁基锂, 苯基锂, 己基锂, 1,4- 二锂 - 正丁烷, 1,3- 二 (2- 锂 -2- 己基) 苯, 以及优选正丁基锂和仲丁基锂。

[0305] 极性配位化合物可任选添加到聚合混合物来调整二烯烃型均聚物、共聚物或三元共聚物的共轭二烯部分的微观构造 (乙烯基键含量), 或调整在包含共轭二烯单体的共聚物或三元共聚物中的芳族乙烯基化合物的组分分布, 以及因此例如作为随机组分。极性配位化合物包括但不限于醚化合物如二乙醚、二 - 正丁醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚, 二乙二醇二甲醚, 丙二醇二甲醚, 丙二醇二乙醚, 丙二醇二丁醚和四氢呋喃。

[0306] 聚合可任选地包含促进剂来增加引发剂的反应性, 来无规地排列引入聚合物中的芳族乙烯基化合物, 或来提供芳族乙烯基化合物的单链, 和由此影响在包含共轭二烯的改性共聚物或三元共聚物中的芳族乙烯基化合物的组成分布。应用的促进剂的例子包括但不限于醇钠或苯酚钠和烷氧基钾或苯酚钾。

[0307] 碱金属醇化物化合物也可以与聚合引发剂一起添加来增加聚合反应性。碱金属醇盐化合物示例性的由四氢糠醇的金属醇盐、N, N- 二甲基乙醇胺、N, N- 二乙基乙醇胺、1- 哌嗪乙醇胺等表示。

[0308] 对于溶液基聚合方法, 聚合在合适的溶剂、分散剂或稀释剂中进行。非配位的惰性液体是优选的, 包括但不限于直链或支链烃如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环状和脂环族的烃如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷、芳族和烷基 - 取代的芳族化合物如苯、甲苯、和二甲苯以及上述的异构体, 及其混合物, 以及五甲基庚烷矿物油部分如轻汽油或常规汽油、石脑油、煤油或汽油。

[0309] 为了进一步控制聚合物分子量和聚合物性质, 可采用偶联剂或交联剂。例如, 可在需要不对称的偶联的情况下在聚合期间连续地添加卤化锡、卤化硅、锡醇化物、烷氧基硅或上述化合物的混合物。该连续添加通常在与发生本体聚合的区域分离的反应区进行。在烃

类溶液如环己烷中可将偶联剂在适当混合下添加到聚合混合物来分散和反应。偶联剂通常只在已经获得高度转化率之后添加。例如,偶联剂通常只在实现大于约 85% 的单体转化率之后添加。对于单体转化率通常优选的是在添加偶联剂之前达到至少约 90%。常见的卤化物偶联剂包括四氯化锡,四溴化锡,四氯化锡,四碘化锡,四氯化硅,四溴化硅,四氯化硅,四碘化硅,也可使用锡和硅的三卤化合物或锡和硅的二卤化物。

[0310] 在此描述的不同类型的改性剂可用于形成改性聚合物。不考虑具体类型与作用,所有的改性剂共同具有至少一个的不稳定的或水敏性的部分。不稳定的或水敏性的部分包括杂原子-硅键,优选为以下键之一:磷-硅键,氮-硅键或硫-硅键。

[0311] 这些改性剂(以及通过使用改性剂形成的聚合物)依据添加的质子化试剂如有机酸、无机酸和水形成硅烷醇。

[0312] 提到的改性剂可分成以下类别的改性剂:

[0313] A) 骨架改性剂包括式 13,14 和 17(也参见 W008/076875)的改性剂。

[0314] B) 链末端改性剂包括式 10、11、12、18、19 和 20(也参见 W007/047943 和美国临时 61/059278(现在是 PCT/US2009/045553))的改性剂。

[0315] C) 改性偶联剂包括式 8 和 9(也参见美国临时 61/059278)的改性剂。

[0316] A) 类的改性剂在制备未交联聚合物的过程中或在制备交联弹性聚合物的过程中改性聚合物骨架。

[0317] B) 类型的改性剂改性活性或阴离子聚合物链端,形成链端改性的聚合物。

[0318] C) 类型的改性剂与两个或更多个活性或阴离子聚合物链起反应,并形成改性的支化聚合物。

[0319] 在此使用的术语“改性聚合物”是指与在此所述的一个或更多个改性剂起反应的聚合物。

[0320] 在此使用的术语“组分”包括材料的混合物,其包括该组分,以及由组分材料形成的反应产物和分解产物。

[0321] 在此使用的术语“聚合物”表示均聚物(一种单体类型),共聚物(两种单体类型)或三元共聚物(三种单体类型)等。在此使用的术语“聚合物”包括如下所述的共聚物。

[0322] 在此使用的术语“共聚物”是指通过将至少两种不同类型单体聚合制备的聚合物。通用术语共聚物由此包括共聚物,用来指从两种不同类型的单体制备的聚合物,和从大于两种的不同类型单体制备的聚合物。

[0323] 聚合物和优选弹性聚合物可分成“交联弹性聚合物”和“未交联的弹性聚合物”两组。

[0324] 术语“优选交联的弹性聚合物的交联聚合物”是用来表示弹性体或橡胶,表示具有已知的性质的至少部分地交联聚合物,或类似于硫化天然橡胶(顺-1,4-聚异戊二烯);例如,在张力下拉伸和当释放时相对迅速地恢复到约原始长度。聚合物交联例如通过使用硫的硫化或通过应用自由基形成化合物如包含偶氮-或过氧化物-的化合物来形成。

[0325] 术语“未交联的聚合物,优选未交联的弹性聚合物”是用来表示上述交联弹性聚合物的未交联的前体聚合物。应当注意“未交联的弹性聚合物”包括未交联形式的主要量的聚合物,但也可以包括交联形式较少量的聚合物。当测量为聚合物凝胶含量时,基于聚合物的重量,交联度对应于小于 25wt%、优选小于 10wt%、更优选小于 5wt% 并且甚至更优选小于

2wt%的凝胶浓度。优选交联聚合物的交联度包括基于聚合物的重量,对应于大于 50wt%、更优选大于 75wt%、并且甚至更优选大于 90wt%的硫化聚合物。含胶量可通过将约 0.2 克聚合物在室温下溶于 150ml 甲苯 24 小时,分离不溶物,干燥不溶物和测定不溶物的量来确定。

[0326] 术语“优选弹性聚合物的聚合物”如果如此使用的话,包括以上限定的“交联”和“未交联的弹性聚合物”两组。

[0327] 根据本发明的在以上定义的改性剂存在下用于化合物的优选未交联的弹性聚合物的未交联的聚合物可优选通过在溶剂存在下使用配位催化剂的聚合或通过阴离子聚合制备。在这方面配位催化剂应当理解为 Ziegler-Natta 催化剂,配位催化剂和单-金属催化剂体系。配位催化剂优选为基于镍,钴,钛,钒,铬或钨的那些。用于阴离子溶液聚合的催化剂基于碱或碱土金属。

[0328] 如上所论述,锂引发剂可用于聚合共轭二烯,三烯和单乙烯基脂族和芳族单体(阴离子溶液聚合)。这些聚合根据阴离子聚合机理进行,其中单体反应通过亲核的引发来形成并扩展聚合物结构。贯穿该聚合,聚合物结构是离子或“活性的”。因此,聚合物结构具有至少一个反应性的或“活性的”末端。这是在此使用的上下文的术语“活性”来描述通过阴离子溶液聚合技术制备的那些未交联的弹性聚合物。

[0329] 对制备上述未交联的弹性聚合物有用的单体包括共轭烯烃和烯烃,选自包括 α -烯烃(优选芳族 α -烯烃),内烯烃,环烯烃,极性烯烃和非共轭二烯烃的组。适当的共轭不饱和单体优选是共轭二烯,如 1,3-丁二烯,2-烷基-1,3-丁二烯,优选异戊二烯(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,1,3-环辛二烯。

[0330] 优选的烯烃是 C_{2-20} α -烯烃,包括但不限于长链高分子 α -烯烃和优选 C_{6-20} 芳族 α -烯烃,如芳族乙烯基化合物。优选的芳族乙烯基化合物是苯乙烯,包括 C_{1-4} 烷基取代的苯乙烯,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 -甲基苯乙烯和均二苯乙烯,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,乙烯基吡啶及其混合物。

[0331] 应用的优选未交联的弹性聚合物的未交联的聚合物的例子包括但不限于,共轭二烯(尤其是丁二烯或异戊二烯)的均聚物,以及至少一个共轭二烯(尤其是丁二烯或异戊二烯)与至少一个共轭二烯或至少一个芳族 α -烯烃(尤其是苯乙烯和 4-甲基苯乙烯)、芳族二烯烃(尤其是二乙烯基苯)的无规共聚物或嵌段共聚物和三元共聚物。特别优选的是无规共聚,任选地至少一个共轭二烯与至少一个芳族 α -烯烃和任选地至少一个芳族二烯烃或脂族的 α -烯烃的三元聚合,以及尤其是丁二烯或异戊二烯与苯乙烯,4-甲基苯乙烯和/或二乙烯基苯的三元聚合。另外,尤其优选的是丁二烯与异戊二烯的无规共聚。

[0332] 应用的聚合物的例子包括以下:

[0333] BR-聚丁二烯,CR-聚氯丁二烯,IR-聚异戊二烯,

[0334] SBR-苯乙烯/丁二烯共聚物,基于共聚物总重量具有 1-60wt%、优选 20-50wt%的苯乙烯单元含量,

[0335] IIR-异丁烯/异戊二烯共聚物,

[0336] NBR-丁二烯/丙烯腈共聚物,基于共聚物总重量具有 5-60wt%、优选 20-50wt% 的丙烯腈单元含量,和这些橡胶的混合物。

[0337] 在一个实施方案中,聚合物是聚丁二烯。

[0338] 在另一个实施方案中,弹性聚合物是丁二烯 /C1-C4- 丙烯酸烷基酯。

[0339] 在另一个实施方案中,聚合物是丁二烯 / 苯乙烯共聚物。

[0340] 在另一个实施方案中,聚合物是聚氯丁二烯。

[0341] 在另一个实施方案中,聚合物是聚异戊二烯。

[0342] 在另一个实施方案中,聚合物是苯乙烯 / 丁二烯共聚物,基于共聚物总重量具有 1-60wt%、优选 20-50wt% 的苯乙烯单元含量。

[0343] 在另一个实施方案中,聚合物是异丁烯 / 异戊二烯共聚物。

[0344] 在另一个实施方案中,弹性聚合物是部分氢化的或完全氢化的 NBR 橡胶。

[0345] 为了生产具有超过 -50℃ 的玻璃化转变温度的车辆轮胎,天然橡胶,乳液 SBR 和溶液 SBR 橡胶,使用基于镍,钴,钛或钼的催化剂制备的具有高顺式 1,4 含量 (> 90%) 的聚丁二烯橡胶、具有 0-75% 乙烯基含量的聚丁二烯橡胶和它们的混合物是特别引人关注。

[0346] 为了生产车辆轮胎,此外以下聚合物也引人关注:具有高反式 1,4 含量 (> 75%) 的聚丁二烯橡胶,或优选包含该共聚物的聚丁二烯部分的高反式 1,4- 聚丁二烯含量 (> 75%) 和 5-40wt% 的苯乙烯的 SBR。每种聚合物 (SBR 或 BR) 可用包括碱土金属化合物的一种或多种引发剂化合物制备,例如在美国专利号 6,693,160 ;6,627,715 ;6,489,415 ;6,103,842 ;5,753,579 ;5,086,136 和 3,629,213 中描述的例子,在此将它们引为参考,或通过使用基于钴的催化剂制备,如在美国专利号 6310152 ;5,834,573 ;5,753,761 ;5,448,002 和 5,089,574, 和美国公开号 20030065114 中举例所述,或通过使用基于钒的催化剂制备,如在欧洲专利申请号 1367069 ;日本专利申请号 11301794 和美国专利号 3951936 中举例所述,或通过使用基于钼的催化剂制备,如在欧洲专利申请号 EP0964008 和 EP0924214 和在美国专利号 6,184,168 ;6,018,007 ;4931376 ;5,134,199 和 4,689,368 中举例所述。

[0347] 尽管没有对于在上述改性聚合物中使用的芳族 α - 烯烃的用量的特定限制,在大多数应用中芳族乙烯基单体包括总单体含量的 5-60wt%, 以及更优选 10-50wt% 的芳族乙烯基单体 (基于聚合物的总重量)。小于 5wt% 的值会导致降低的湿滑性能、耐磨损和拉伸强度;而大于 60wt% 的值导致增加的滞后损失。

[0348] 尽管依据具体的聚合物和希望的最终用途应用,本发明的改性聚合物优选具有在 20-150 和优选 45-125 范围的门尼粘度 (ML 1+4, 100℃, 根据 ASTM D 1646 (2004) 测量)。

[0349] 在一个实施方案中,由重均分子量与数均分子量之比表示的上述改性聚合物优选的分子量分布 (M_w/M_n) 优选在 1.3-3.0 的范围。

[0350] 含硫的化合物和过氧化物是最常见的硫化剂。按要求,次磺酰胺 (sulfene amide) 型,胍型或秋兰姆型的硫化促进剂可与硫化剂一起使用。可任选添加其他添加剂如锌白,硫化助剂,防老化剂,加工助剂。硫化剂通常以 100 份重量总弹性聚合物的 0.5-10 重量份和优选 1-6 重量份的量添加到聚合物成分。有关硫化剂另外的信息可在 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3rd, Ed, Wiley Interscience, N. Y., 1982 年,第 20 卷,第 365-468 页,尤其是 "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials", 第 390-402 页中得到。包含改性聚合物的配方可通过将聚合物与其他添加剂如油和填料捏和来制备。

冷却之后,添加一种或多种硫化剂如硫,硫化促进剂,并使用班伯里密炼机或开放式辊炼机共混所形成的混合物,形成希望的形状,并在140-180℃硫化,由此获得硫化弹性材料产品。

[0351] 本发明将通过实施例来更详细地说明,其并不用来限定本发明。

[0352] 实验

[0353] 通过组合的气相色谱法-质谱分析(GC-MS)测定硅烷醇浓度。技术装置和测量数据列于如下表2中。

[0354] 表2:气相色谱和质谱条件

[0355]

质谱仪的条件:		气相色谱的条件(HP 6890GC)	
质谱仪	MSD 5973 N	柱:	30m x 0.25mm x 0.25µm Rxi 5 MS
离子化模式:	电子冲击	烘箱程序:	40°C(1min)10°K/min 直到 300°C(3min)
电子电压:	70V	载气	氮, 1ml/min 的恒速流动
发射电流:	35mA	注射:	分流(分流比:10) 1µl
扫描范围:	35-450 道尔顿	注射器温度:	250°C
溶剂延迟:	3.5min	自动取样器	MPS 2
倍增器	1671V		
延迟时间:	3min		

[0356] 通过IR、¹H-NMR光谱和¹³C-NMR光谱(BRUKER ANALYTIC GmbH的NMR(AVANCE 400装置(¹H = 400MHz ;¹³C = 100MHz),CDC13(用于¹H NMR和¹³C NMR两者的消旋氯仿))测定丁二烯或异戊二烯聚合物的1,4-顺式,1,4-反式和1,2-聚二烯含量之间的比率。此外通过IR吸收光谱(Morello method,BRUKER ANALYTIC GmbH的IFS 66FT-IR光谱仪)测定共轭二烯链段中的乙烯基含量。使用CS₂作为溶胀剂制备IR样品。

[0357] 使用校正曲线测定键合苯乙烯含量,由IR吸收光谱(IR(BRUKER ANALYTIK GmbH的IFS 66 FT-IR光谱仪)。使用CS₂作为溶胀剂制备IR样品)制备。可替代地通过NMR技术(NMR(BRUKER ANALYTIC GmbH的AVANCE 400装置(¹H = 400MHz ;¹³C = 100MHz),CDC13(用于¹H NMR和¹³C NMR的消旋氯仿))确定苯乙烯含量。

[0358] 通过NMR技术(NMR(BRUKER ANALYTIK GmbH的AVANCE 400装置(¹H = 400MHz ;¹³C = 100MHz),CDC1₃(用于¹H NMR和¹³C NMR的消旋氯仿))测定单链芳族乙烯基化合物单元(具有单独连接的芳族乙烯基化合物的单元)和长链芳族乙烯基化合物单元(其中连接八个或更多芳族乙烯基化合物的单元)。

[0359] 由通过凝胶渗透色谱(在室温下在 THF 中用粘度检测的 SEC(普适标定))测定的聚苯乙烯对比的重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n) 之比来确定分子量分布 (M_w/M_n)。Mp 对应于未偶联聚合物的重均分子量。Mp2 对应于偶联聚合物级分的重均分子量,其表示键合于改性剂的 2 个臂或 2 个聚合物链。Mp1 对应于偶联聚合物级分的重均分子量,表示键合于改性剂的 3 个臂或 3 个聚合物链。用窄分布的聚苯乙烯标准物校准的 SEC。仪器:AGILENT SERIE 1100/1200;模式设定:Iso 泵,自动样品器,恒温,VW-检测器,RI-检测器,排气装置;柱 PLMixed B/HP Mixed B。样品制备:用 20mg 硬脂基胺稳定 11 四氢呋喃。使用 10mL 大小的褐色小瓶,将约 9-11mg 干燥的聚合物样品(无油,含湿量<0.6%)溶于 10mL 四氢呋喃。通过以 200u/min 振荡小瓶 20 分钟将聚合物溶解。使用 0.45 μ m 一次性过滤器将聚合物溶液转移到 2ml 小瓶。将 2ml 小瓶置于取样器上进行 GPC 分析。注入体积:100.00 μ m(GPC-方法 B50.00 μ m)和洗脱速率:1.00mL/min

[0360] 使用 Alpha Technologies UK 的 MV 2000E,根据 ASTM D 1646(2004)并在 100°C [ML1+4(100°C)] 的温度的四分钟转子运行时间 1 分钟的预热时间下,测定聚合物的门尼粘度。

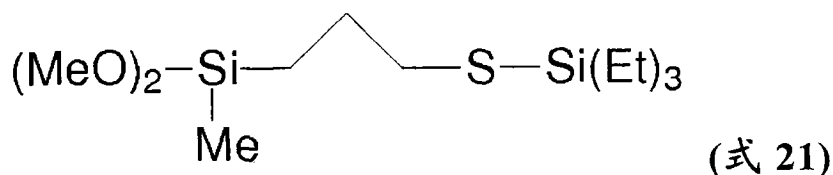
[0361] 如无相反说明,术语“整夜”是指约 16-18 小时的时间,和术语“室温”是指约 20-25°C 的温度。

[0362] 实施例:

[0363] 提供下列实施例用于进一步说明本发明,其不被视为来限制本发明。

[0364] 由下式 21 表示的链端改性剂 1:

[0365]



[0366] 硅烷醇 1 由下式 4 表示

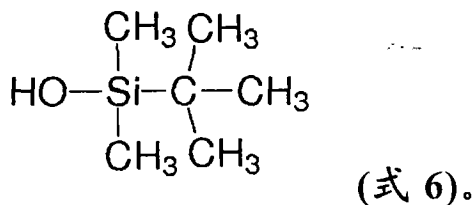
[0367] HO—Si(Et)₃(式 4),

[0368] 硅烷醇 2 由下式 5 表示:

[0369] HO—Si((CH₂)₅CH₃)₃(式 5)。

[0370] 硅烷醇 3 由下式 6 表示:

[0371]



[0372] 由链端改性剂 1 制备硅烷醇 1

[0373] 用干燥环己烷(1kg)稀释末端改性剂 1(1mmol;295mg),并然后将其置于已经含有 2L 热水的 10L 实验室汽提容器。10L 玻璃汽提容器装有底阀、内部排料管、用于冷凝器的连接件和顶口,其可用不锈钢板密封。排料管用来将蒸汽从外部蒸汽发生器转移到汽提玻璃容器的底部。在汽提容器顶部的冷凝器与固态二氧化碳/异丙醇冷却收集器连接。在关闭

汽提容器之后,开始和继续汽提过程(将蒸汽转移到汽提容器),直到所有环己烷从汽提容器除去。收集环己烷,末端改性剂 1 的馏出反应产物和水并通过 GC-MS 分析。结果显示如下。

[0374] 参考样品(在干燥环己烷中的改性剂 1):0.5ppm 硅烷醇 1

[0375] 在汽提实验之后回收的环己烷:64ppm 硅烷醇 1

[0376] 由链端改性聚合物制备硅烷醇 1(在下面的表 4 中的实施例 1)

[0377] 将实施例 1 的聚合物溶液(性能参见表 4-6;聚合物制备参见下文)置于上述已含有 2L 热水的 10L 实验室汽提容器中。在关闭汽提容器之后,开始汽提过程(将蒸汽转移到汽提容器)。收集环己烷、末端改性剂 1 的馏出反应产物和水,且通过 GC-MS 分析。将剩余的不含溶剂的聚合物从汽提容器除去并干燥。GC-MS 结果如下显示。

[0378] 参考样品(在干燥环己烷中的改性剂 1):0.5ppm 硅烷醇 1

[0379] 在汽提实验之后回收的环己烷:64ppm 硅烷醇 1

[0380] 1,3-丁二烯与苯乙烯的共聚过程(实施例 1-3)

[0381] 在双壁的 20 升钢制反应器中进行每个共聚合,其中,在添加有机溶剂、单体、极性配位化合物、引发剂化合物或其它组分之前首先用氮气吹扫。如无另有说明,将聚合反应器回火到 60℃。然后以下列顺序添加下列组分:环己烷溶剂(9000 克);丁二烯单体,苯乙烯单体和四甲基乙二胺(TMEDA)。将混合物搅拌 1 小时,然后用正丁基锂滴定来除去痕量水分或其它杂质。在完成滴定反应之后,将用 20mL 环己烷溶剂稀释的实施例 2 和实施例 3 的另外的硅烷醇 1 量转移到使用不锈钢定量給料柱体的聚合反应器。然后添加另外的正丁基锂以便开始实施例 1-3 的聚合反应。

[0382] 将聚合进行 80 分钟,不容许聚合温度超过 60℃。然后,添加 0.5%总量的丁二烯单体,然后添加偶联剂。将混合物搅拌 20 分钟。如无另有说明,随后添加 1.8%总量的丁二烯单体,然后添加链端改性剂 1。为了终止聚合过程,在 45 分钟之后将聚合物溶液转移到含有 100mL 甲醇和 5g IRGANOX 1520 作为聚合物用的稳定剂的单独的双壁钢制反应器。将该混合物搅拌 15 分钟。然后将所形成的聚合物溶液用蒸汽汽提 1 小时来除去溶剂及其它挥发物,然后在 70℃的烘箱中干燥 30 分钟,以及接着另外在室温下干燥 3 天。

[0383] 所得到的聚合物组分和部分其性能总结在下表 3-5 中。百分比单体转化率和聚合物微观结构显示在表 5 中。如无另有说明,量用 mmols 表示。如无特别另有说明,在相同聚合条件下制备实施例。

[0384] 表 3:实施例的组成

[0385]

实施例	硅烷醇 1 毫摩尔	环己烷 (摩尔)	链端改 性剂(毫 摩尔)	偶联剂 (毫摩 尔)	丁二烯 (摩尔)	苯乙烯 (摩尔)	TMEDA	正丁基 锂 摩 尔
1	0	54.7	(1)3.762	[TTC* 0.308]	12.97	1.81	8.88	4.52
2	2.21	54.7 + 19.1**	(1)3.98	[TTC* 0.302]	12.98	1.80	8.87	4.43
3	6.23	54.7	(1)3.87	[TTC* 0.305]	12.98	1.80	8.88	4.46

[0386] *TTC…四氯化锡 – 未改性的偶联剂参考

[0387] ** 由于高聚物粘度在聚合物链偶联之前添加

[0388] 表 4 : 聚合物分子量性能

[0389]

实施例	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mp [g/mol]	Mp1 [g/mol]	Mp2 [g/mol]	偶联速 率[%]	门尼粘 度[MU]
1	455,789	314,113	296,572	1033823	738338	26.1	61.4
2*	1,017,915	616,355	607,916	1754912	-	44.0	94.8
3**	1,862,623	847,332	817,692	未测定	未测定	未测定	119

[0390] 未测定表示该值没有测定。

[0391] * 硅烷醇消耗的引发剂 – 导致更高的分子量聚合物链。

[0392] ** 硅烷醇消耗大多数引发剂 – 产生大量的更高的分子量聚合物链和较低单体转化率。

[0393] 表 5 : 聚合物结构和单体转化率

[0394]

实施例	乙烯基含量* [wt %]	苯乙烯含量** [wt %]	单体转化率 [%]
1	63.61	21.0	99.9
2	62.3	21.2	97.8
3	62.8	21.0	2.7

[0395] * 基于共聚物的总聚丁二烯含量的 1,2- 聚丁二烯单元的重量%。

[0396] ** 共聚物的苯乙烯重量% (基于共聚物的重量)。

[0397] 偶联速率

[0398] 总偶联速率 (CR(总数)) 表示偶联聚合物相对于总聚合物重量的重量分数的总和, 总聚合物重量包括所有偶联聚合物和未偶联聚合物的重量分数的总和。如下所示计算总偶联速率。

[0399] $CR(\text{总数}) = (\sum \text{所有偶联峰的面积分数} [\text{具有最大 } M_p2 \text{ 的峰相比于具有最高系数峰最大值的峰}]) / (\sum \text{所有峰的面积分数} [\text{具有峰最大值 } M_p1 \text{ 的峰相比于具有最高系数峰最大值的峰}])$ 。

[0400] 乙烯基和苯乙烯含量测定

[0401] 对于在苯乙烯-丁二烯共聚物中的键合苯乙烯的 IR 测定, 观察到四个区域: a) 在 966cm^{-1} 的反-1,4-聚丁二烯单元的区域, b) 在 730cm^{-1} 的顺-1,4-聚丁二烯单元的区域, c) 在 910cm^{-1} 的 1,2-聚丁二烯单元的区域和在 700cm^{-1} 的键合苯乙烯 (苯乙烯芳族键合) 的区域。区域高度根据合适的消光系数标定和总计 100%。通过 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 进行标准化。通过 NMR 技术 (BRUKER ANALYTIK GmbH 的 AVANCE 400 装置 ($^1\text{H} = 400\text{MHz}$; $^{13}\text{C} = 100\text{MHz}$, CDCl_3)) 交替地测定苯乙烯含量。

[0402] 经由聚合物固体含量测定的单体转化率

[0403] 最终聚合物溶液的固体含量通过运用热重量分析法测定。

[0404] 固体含量测定: 将聚合物溶液置于已知重量的铝皿中, 称重, 和然后置于 HR73 METTLER TOLEDO HALOGEN MOISTURE ANALYZER。在那里在 140°C 的温度使用红外辐射蒸发溶剂。分析仪每 50 秒测量样品重量。以大于 1mg 不能区分连续五个值时, 停止测量。此时, 可以认为聚合物样品重量恒定, 并再次称量聚合物来确定最终聚合物样品重量。

[0405] 进行以下计算来测定固体含量: 固体含量 = 干燥聚合物的量 / 聚合物溶液的量 $\times 100$ 。聚合实验得到的聚合物 (称作聚合物收率) 由根据以下计算的固体含量来计算: 聚合物收率 = (添加到聚合容器的所有组分 $\times$ 固体含量) / 100。

[0406] 根据以下计算来计算单体转化率: 单体转化率 = (聚合物收率 / 投入聚合反应器的单体总量) $\times 100$ 。

[0407] 根据实施例 1 (参见表 4) 的聚合表示参考聚合。2.21mmol (实施例 2) 的低的硅烷醇 1 浓度导致聚合物分子量的显著增加, 如平均分子量 M_w 从 455,785g/mol 增加到大于一百万 g/mol。存在于聚合 (实施例 3) 中的硅烷醇 1 的进一步显著的增加导致聚合活化剂的几乎完全钝化。因此, 根据实施例 3 几乎没有任何聚合 (单体转化度只有 2.7% - 参见表 6) 发生。

[0408] 通过使用氧化铝除去硅烷醇

[0409] 应用的氧化铝, 类型 507-C 中性 (根据 Brockmann 的用于柱色谱吸附分析的氧化铝) 购自 CAMAG Chemie Erzeugnisse und Adsorptionstechnik AG。

[0410] 氧化铝类型 507-C 中性颗粒尺寸: 0.040-0.160mm

[0411] 氧化铝类型 507-C 中性平均孔径: 6nm

[0412] 氧化铝类型 507-C 中性 pH 值: 在 100g/LH₂O (20°C) 6.5-7.5 (浆料)

[0413] 氧化铝活化 - 一般步骤

[0414] 将氧化铝 507-C 中性 (100g) 在 250°C 的烘箱中加热 3 个小时。然后将氧化铝注入热的“250mL 圆底玻璃容器”, 然后将其关闭并连接到真空管。在减压 (-0.5mbar) 下将氧化

铝冷却降至室温 (20–24℃), 并然后转移到手套箱系统。在那里, 用氮气吹扫含氧化铝的容器。然后将含活性氧化铝的容器关闭并在氮气气氛下储藏。

[0415] 在添加 200g 环己烷和 20.5mg 硅烷醇 1、硅烷醇 2、硅烷醇 3 或六甲基二硅氧烷之前, 首先用氮气吹扫 500mL Schlenk 容器。将溶液搅拌 5 分钟。然后将 0.5ml 等分的溶液 (参考样品 a) 除去进行 GC-MS 测定。之后, 将活性氧化铝 (10g) 添加到 Schlenk 容器中。然后将悬浮液另外搅拌 5 分钟, 并将第二等分 (样品 b) 从 Schlenk 容器除去。然后在将第三等分 (样品 c) 从 Schlenk 容器除去之前将 Schlenk 容器的内含物另外搅拌 5 分钟。所有的样品等分视觉上观察不到氧化铝。然后通过 GC-MS 测定各个硅烷醇样品浓度。以下示出结果。

[0416] 除去硅烷醇 1 (三乙基硅烷醇)

[0417] 参考样品 a) 88ppm 硅烷醇 1

[0418] 5 分钟接触时间样品 b) < 1ppm 硅烷醇 1

[0419] 20 分钟接触时间样品 c) < 1ppm 硅烷醇 1

[0420] 除去硅烷醇 2 (三己基硅烷醇)

[0421] 参考样品 a) 92ppm 硅烷醇 2

[0422] 5 分钟接触时间样品 b) < 1ppm 硅烷醇 2

[0423] 20 分钟接触时间样品 c) < 1ppm 硅烷醇 2

[0424] 除去硅烷醇 3 (叔丁基-二甲基-硅烷醇)

[0425] 参考样品 a) 89ppm 硅烷醇 3

[0426] 5 分钟接触时间样品 b) < 1ppm 硅烷醇 3

[0427] 20 分钟接触时间样品 c) < 1ppm 硅烷醇 3

[0428] 除去六甲基二硅氧烷

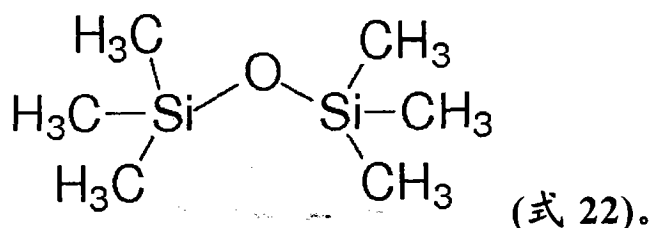
[0429] 参考样品 a) 112ppm 六甲基二硅氧烷

[0430] 5 分钟接触时间样品 b) 108ppm 六甲基二硅氧烷

[0431] 20 分钟接触时间样品 c) 108ppm 六甲基二硅氧烷

[0432] 六甲基二硅氧烷由下式 22 表示

[0433]



[0434] 如以上结果所示, 硅烷醇溶液与活性氧化铝接触显著降低了溶液相中硅烷醇的量。具有类似结构但缺少 Si-OH 基的化合物, 例如六甲基二硅氧烷, 在所选的活性氧化铝上未被除去。

[0435] 再生氧化铝的效率

[0436] 实验实施例 No. 1a (参见表 6) :

[0437] 如上所述, 在 Schlenk 容器中使中性氧化铝 CAMAG 507-C 活化。然后在单独的 Schlenk 容器中, 将硅烷醇 1 (21.0mg) 添加到 200g 环己烷中, 并搅拌溶液五分钟。然后除去

表示为样品 S. No. 1a-1 的 0.2ml 等分溶液（在与氧化铝接触之前的参考样品 1a），以进行 GC-MS 测定。然后，将活性氧化铝（2.5g）添加到含有所述“在 200g 环己烷中的 21.0mg 硅烷醇 1”的 Schlenk 容器中。然后将悬浮液另外搅拌五分钟，从 Schlenk 容器中除去第二等分试样（样品 1a，与氧化铝接触后的样品）以进行 GC-MS 测定（S. No. 1a-2）。

[0438] 实验实施例 No. 2a 和 2b 用的“再生氧化铝”的制备

[0439] 在添加 5g 同样的用于制备样品 1a-2 的“进料活性 CAMAG 507-C 中性”之前，首先用氮气吹扫第二 Schlenk 容器。然后，使添加到容器中的 15g 硅烷醇 1 完全覆盖 Schlenk 容器中的氧化铝，并将混合物储存三天。三天之后，在低压（真空）下除去硅烷醇 1，再次如上所述活化干燥氧化铝。

[0440] 实验实施例 No. 2a（参见表 6）：

[0441] 然后将再活化的氧化铝（2.5g）用于实施例 No. 2a。

[0442] 在向再活化的氧化铝（样品 S. No. 2a-1）添加环己烷之前，通过使用 GC-MS 测定纯环己烷（不含添加的硅烷醇 1 的环己烷）中的硅烷醇 1 的浓度。然后，向 Schlenk 容器中添加 2.5g 再活化的氧化铝，然后添加 80g 环己烷。将溶液搅拌五分钟。然后除去 0.5ml 等分试样的溶液，进行 GC-MS 测定（样品 S. No. 2a-2）。然后使用低压和 30℃ 的温度除去环己烷溶剂。将所得到的不含氧化铝的溶剂用于实验实施例 No. 2b。

[0443] 实验实施例 No. 2b（参见表 6）：

[0444] 将环己烷（80g）和硅烷醇 1（20.5mg）添加到 Schlenk 容器。将溶液搅拌五分钟。然后，除去 0.5ml 的溶液等分试样（样品 S. No. 2b-1），进行 GC-MS 测定。然后将所述“在 80g 环己烷中的 20.5mg 硅烷醇 1”的溶液添加到在完成实验实施例 2a 后获得的再活化氧化铝中。将溶液搅拌五分钟。然后除去 0.5ml 的溶液等分试样，以进行 GC-MS 测定（样品 S. No. 2b-2）。

[0445] 所有样品的等分试样视觉上观察不到氧化铝。通过 GC-MS 测定各硅烷醇样品浓度。结果显示在下表 7 中。

[0446] 表 6：用活化或再生的氧化铝处理之前和之后的环己烷的分析

[0447]

实验号	氧化铝 ² [g] ⁴	硅烷醇 1 -与氧化铝 ² - [ppm] ³ 接触之后	硅烷醇 1* -与氧化铝 ² - [ppm] ¹ 接触之前
实施例 No.2a	2.5 再活化的***	<1 S.No. 2a-2	0(0mg)** S.No. 2a-1
实施例 No.2b	2.5 再活化的***	50(4mg) S.No. 2b-2	256(20.5mg)** S.No. 2b-1
实施例 No.1a	2.5****	<1(0.2ppm) S.No. 1a-2	105(21.0)mg)* S.No. 1a-1

[0448] * 在 200g 环己烷中稀释的硅烷醇 1 的量

[0449] ** 在 80g 环己烷中稀释的硅烷醇 1 的量

[0450] *** 暴露于 15g 硅烷醇 1 三天后再活化的氧化铝

[0451] *** 之前未暴露于硅烷醇 1 的活性氧化铝

[0452] ¹ppm 是指每一百万份环己烷的硅烷醇 1 的份数, 从在添加氧化铝之前添加到所述环己烷平衡量的硅烷醇 1 的平衡量计算。

[0453] ² 对于每个样品, 使用 Typ CAMAG 507-C 中性。

[0454] ³ppm 是指将在环己烷溶液中的硅烷醇 1 暴露于 2.5g 氧化铝 5 分钟后由气相色谱 (GC) 测定的每百万份环己烷的硅烷醇 1 的份数。

[0455] ⁴g 是单位克

[0456] S 表示样品

[0457] 尽管使几乎相同量的硅烷醇 1 与再活化氧化铝接触, 但在与该氧化铝接触之后观察到增加的硅烷醇 1 浓度。该观察表明在氧化铝的再活化之后没有至少一些氧化铝表面 -OH 基与硅烷醇 1 起反应。

[0458] 一个氧化铝源的不同 pH 等级

[0459] 应用如下所述的 (参见表 7) 步骤考察氧化铝源的不同 pH 等级以高效地除去硅烷醇。

[0460] 测定纯环己烷 (蒸馏和干燥) 的硅烷醇 3 浓度 (样品 S. No. 6-1)。在添加 200g 环己烷和氧化铝之前首先用氮气吹扫 500mL Schlenk 容器。将溶液搅拌五分钟。然后将 0.5ml 等分的溶液 (样品 S. No. 6-2) 除去用于 GC-MS 测定。样品 S. No. 6-2 是样品 S. No. 3-2, S. No. 4-2 和 S. No. 5-2 (参见表 8) 的参考, 且其证明当不添加硅烷醇时检测不到硅烷醇)。对于实验实施例 No. 3、实验实施例 No. 4 和实验实施例 No. 5, 将不同的硅烷醇 3 浓度添加到 200g 环己烷。在将环己烷溶液中的硅烷醇 3 与氧化铝接触之前, 从添加到环己烷平衡量 (计算值 V. No. 3-1 ; V. No. 4-1 和 V. No. 5-1) 的硅烷醇平衡量来计算以 ppm 计的硅烷醇浓度。然后, 将活性氧化铝 (2.5g, 碱性, 酸性或中性) 添加到 Schlenk 容器。然后将悬浮液另外搅拌五分钟, 并将等份 (样品 S. No. 3-2, S. No. 4-2 或 S. No. 5-2) 从 Schlenk 容器除去。所有的样品等分视觉上观察不到含氧化铝。然后通过 GC-MS 测定各硅烷醇 3 的浓度。结果, 氧化铝的量和类型, 和硅烷醇 3 的量显示在下表 7 中。

[0461] 使用碱性、酸性或中性氧化铝除去硅烷醇 3 的结果表明关于硅烷醇吸收没有强烈的差别。不同氧化铝等级在水中产生不同的 pH 值。

[0462] 表 7 : 除去硅烷醇 3

[0463]

实验号	氧化铝[g] ³	硅烷醇 3 -与氧化铝- [ppm] ¹ 接触之后	硅烷醇 3 -与氧化铝- [ppm] ² 接触之前
实施例 No.6	2.5**	<1 S.No. 6-2	0(0mg)* V.No.6-1
实施例 No.5	2.5**	48(9.6mg) S.No. 5-2	250(50mg)* V.No. 5-1
实施例 No.4	2.5****	58(11.6mg) S.No. 4-2	250(50)mg* V.No. 4-1
实施例 No.3	2.5***	62(12.4mg) S.No. 3-2	250(50mg)* V.No. 3-1

[0464] ¹ppm 是指将在环己烷溶液中的硅烷醇 3 暴露于 2.5g 氧化铝 5 分钟后由气相色谱 (GC) 测定的每百万份环己烷的硅烷醇 3 的份数

[0465] 在 200g 环己烷中测量硅烷醇 3

[0466] ²ppm 表示在添加氧化铝之前从添加到 200g 环己烷的硅烷醇 3 的平衡量计算每百万份数的环己烷的硅烷醇 3 的份数

[0467] ³g 是单位克。

[0468] * 硅烷醇 3 的量 (mg)

[0469] **Typ CAMAG 507-C 中性

[0470] ***Typ CAMAG 5016-A-1 (pH :9.5) 碱性

[0471] ****Typ CAMAG 504-C-1 (pH :4.5) 酸性

[0472] S. 表示样品

[0473] V. 表示计算值

[0474] 不同氧化铝源

[0475] 使用在 100g 环己烷中的“2.5g 5.0g 或 10g”比“50mg”的氧化铝与硅烷醇之比，对四个氧化铝样品测试硅烷醇（叔丁基二甲基硅烷醇）的除去。结果显示在表 8 中。对一个氧化铝样品测试硅烷醇（三甲基硅烷醇）的除去，使用在 100g 环己烷中的 10g 比 50mg 的氧化铝与硅烷醇之比。结果显示在表 8 中。

[0476] 氧化铝活化（如上所述的 CAMAG 507-C 类似活化）：

[0477] a) 在 200℃ 加热四个小时，

[0478] b) 在减压下冷却到室温，和

[0479] c) 在氮气气氛下储存和处理。

[0480] 氧化铝 CAMAG-507-C 显示最佳的硅烷醇除去。氧化铝 UOPAZ-300（吸附剂 7x14）显示很好的硅烷醇除去。

[0481] 表 8：在用不同活性氧化铝源处理之后含硅烷醇的环己烷的分析

[0482]

氧化铝类型	氧化铝 [g]	叔丁基二甲基硅烷醇- 用氧化铝处理之后-通 过 GC 测量[ppm]/[mg]	叔丁基二甲基硅烷醇- 用氧化铝处理之前-计 算[ppm]/[mg]
CAMAG-507-C 中性	2.5	30/6	250/50.0*
UOP D-201 活性氧化 铝*****	2.5	259/51.8	250/50.0*
UOP D-201 活性氧化 铝*****	5.0	182/36.4	250/50.0*
UOP AZ-300 吸收剂 ****	5.0	166/33.2	250/50.0*
UOP CG-731 吸收剂	5.0	178/35.6	250/50.0*
UOP 9139A 活性氧化 铝	5.0	216/43.2	250/50.0*
参考(没有氧化铝)		481/48.1	500/50.0**
UOP D-201 活性氧化 铝*****	10.0	102/10.2	500/50.0**
UOP AZ-300 吸收剂 ****	10.0	48/4.8	500/50.0**
UOP CG-731 吸收剂	10.0	119/11.9	500/50.0**
UOP 9139A 活性氧化 铝	10.0	246/24.6	500/50.0**
氧化铝[g]	氧化铝[g]	三甲基硅烷醇-用氧化 铝处理之后-通过 GC 测量[ppm]/[mg]	三甲基硅烷醇-用氧化 铝处理之前-计算 [ppm]/[mg]
参考(无氧化铝)		519/51.9	500/50.0***
UOP AZ-300 吸收剂 ****	10.0	6/0.6	500/50.0***

[0483] * 溶于 200g 环己烷的叔丁基二甲基硅烷醇 ;在氧化铝添加之后搅 拌 5 分钟

[0484] ** 溶于 100g 环己烷的叔丁基二甲基硅烷醇 ;在氧化铝添加之后搅拌 10 分钟

[0485] *** 溶于 100g 环己烷的三甲基硅烷醇量 ;在氧化铝添加之后搅拌 10 分钟

[0486] ****⁷ 7x14 筛孔 (2.8mm x 1.4mm) (1/16 英寸标称)

[0487] *****⁷ x12 筛孔 (2.8mm x 1.4mm) (1/16 英寸标称)

[0488] 来自 UOP 的 UOP AZ-300 吸附剂 7x14 等级信息 :

[0489] a) MSDS 信息

[0490] 氧化铝含量 < 90wt%

[0491] 高硅沸石含量 < 30wt%

[0492] 水 < 15wt%

[0493] 来自 UOP 的 UOP 9139A 活性氧化铝等级信息：

[0494] a)MSDS 信息

[0495] 氧化铝含量 < 95wt%

[0496] 氧化钠含量 < 15wt%

[0497] 水 < 15wt%

[0498] 来自 UOP 的 UOP D-201 活性氧化铝 7x12 等级信息：

[0499] a)MSDS 信息

[0500] 氧化铝含量 < 95wt%

[0501] 水 < 15wt%

[0502] 来自 UOP 的 UOP CG-731 活性氧化铝 7x12 等级信息：

[0503] a)MSDS 信息

[0504] 氧化铝含量 (wt%) < 95

[0505] 水 (wt%) < 15

[0506] 氧化钠 (wt%) < 10

[0507] 尽管已经通过在前的具体实施方案详细描述了本发明,该详述主要目的是为了说明。本领域技术人员在不脱离以下权利要求所述的本发明精神和范围的情况下,可以进行许多改变和改进。