



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107207654 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201580062335.9

(22)申请日 2015.11.13

(30)优先权数据

62/080,612 2014.11.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/060569 2015.11.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/081300 EN 2016.05.26

(71)申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72)发明人 凯文·M·麦考利 黄颖怡

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C08F 36/08(2006.01)

C08F 4/54(2006.01)

C08F 2/02(2006.01)

C08F 136/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

具有预成形催化剂的聚异戊二烯的本体聚合

(57)摘要

一种用于生产聚异戊二烯的方法,所述方法包括如下步骤:在1,3-丁二烯的存在下制备预成形钪系元素基催化剂并且通过在异戊二烯中引入所述预成形催化剂而形成聚合混合物,其中所述聚合混合物包含基于所述聚合混合物的总重量计小于20重量%的有机溶剂。

1. 一种生产聚异戊二烯的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (i) 在1,3-丁二烯的存在下制备预成形镧系元素基催化剂;并且
 - (ii) 通过在异戊二烯中引入所述预成形催化剂形成聚合混合物,其中所述聚合混合物包含基于所述聚合混合物的总重量计小于20重量%的有机溶剂。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述制备预成形镧系元素基催化剂的步骤包括将含镧系元素化合物、烷基化剂、卤素源和1,3-丁二烯结合。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述预成形镧系元素基催化剂包含对于每mmol 1,3-丁二烯单体而言,从约30mmol至约300mmol的含镧系元素化合物。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述制备预成形镧系元素基催化剂的步骤在约0℃至约40℃下进行。
5. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括在所述形成聚合混合物的步骤之前老化所述预成形镧系元素基催化剂至少3分钟的步骤。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述制备预成形镧系元素基催化剂的步骤包括:提供1,3-丁二烯单体,将含镧系元素化合物引入到所述1,3-丁二烯单体中,然后将烷基化剂引入到所述1,3-丁二烯单体中,然后再在所述1,3-丁二烯单体中添加卤素源。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述制备预成形镧系元素基催化剂的步骤包括在基本上不存在异戊二烯的情况下制备所述催化剂。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述预成形镧系元素基催化剂包含摩尔比为约0.5:1至约20:1的烷基化剂与含镧系元素化合物。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述预成形镧系元素基催化剂包含摩尔比为约0.5:1至约20:1的含卤素化合物与含镧系元素化合物,或摩尔比为约0.5:1至约20:1的非配位阴离子或非配位阴离子前体与含镧系元素化合物。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚异戊二烯的分子量分布小于5.8。
11. 一种生产聚异戊二烯的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (i) 在1,3-丁二烯的存在下预成形镧系元素基催化剂;并且
 - (ii) 使用所述镧系元素基催化剂在聚合混合物中聚合异戊二烯,其中所述聚合混合物包含基于所述聚合混合物的总重量计小于20重量%的有机溶剂。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述预成形镧系元素基催化剂的步骤包括将含镧系元素化合物、烷基化剂、卤素源和1,3-丁二烯结合。
13. 根据权利要求11所述的方法,其中所述预成形步骤形成如下镧系元素基催化剂,所述镧系元素基催化剂包含对于每mmol 1,3-丁二烯单体而言,从约30mmol至约300mmol的含镧系元素化合物。
14. 根据权利要求11所述的方法,其中所述预成形步骤在约0℃至约40℃下进行。
15. 根据权利要求11所述的方法,所述方法还包括在所述形成聚合混合物的步骤之前老化在所述预成形步骤中形成的所述预成形镧系元素基催化剂至少3分钟的步骤。
16. 根据权利要求11所述的方法,其中所述预成形步骤包括:提供1,3-丁二烯单体,将含镧系元素化合物引入到所述1,3-丁二烯单体中,然后将烷基化剂引入到所述1,3-丁二烯单体中,然后再在所述1,3-丁二烯单体中添加卤素源。
17. 根据权利要求11所述的方法,其中所述预成形步骤包括在基本上不存在异戊二烯

的情况下制备所述催化剂。

18. 根据权利要求11所述的方法,其中所述预成形步骤形成如下预成形镧系元素基催化剂,所述预成形镧系元素基催化剂包含摩尔比为约0.5:1至约20:1的烷基化剂与含镧系元素化合物。

19. 根据权利要求11所述的方法,其中所述预成形步骤形成如下预成形镧系元素基催化剂,所述预成形镧系元素基催化剂包含摩尔比为约0.5:1至约20:1的含卤素化合物与含镧系元素化合物,或摩尔比为约0.5:1至约20:1的非配位阴离子或非配位阴离子前体与含镧系元素化合物。

20. 根据权利要求11所述的方法,其中所述聚异戊二烯的分子量分布小于5.8。

具有预成形催化剂的聚异戊二烯的本体聚合

[0001] 本申请要求2014年11月17日提交的美国临时专利申请序列号62/080,612的权益,其以引用方式并入本文。

技术领域

[0002] 本发明的实施例涉及一种使用预成形镧系元素基催化剂体系聚合异戊二烯的方法。

背景技术

[0003] 共轭二烯聚合物最通常地通过溶液聚合法来生产,其中共轭二烯单体在惰性溶剂或稀释剂中聚合。溶剂用于溶解反应物和产物,以充当反应物和产物的载体、帮助传递聚合的热量、以及有助于缓和聚合速率。溶剂还使聚合混合物(也称为胶浆)的搅拌和转移更容易,原因在于胶浆的粘度因溶剂的存在而降低。尽管如此,溶剂的存在依然带来诸多困难。溶剂必须从橡胶分离,然后循环再利用或以其他方式处置。回收和再循环溶剂的成本大大增加了生产橡胶的成本,并且往往存在的风险是纯化后再循环的溶剂可能仍然保留一些将使聚合催化剂中毒的杂质。此外,一些溶剂(例如芳族烃)可引起环境方面的担忧。另外,如果难以去除溶剂,则聚合物产品的纯度可能受影响。

[0004] 在本体聚合(也称为大块聚合)中,单体是在无任何溶剂存在或基本上无任何溶剂存在的情况下聚合,而实际上,单体本身就起到了稀释剂的作用。由于本体聚合基本上是无溶剂的,因此污染风险更低,并且产物分离得以简化。本体聚合提供许多经济上的优点,包括更低的用于新设备容量的资本成本、更低的操作能耗和更少的操作人员。无溶剂特征还提供了排放及废水污染减少的环境优点。

[0005] 尽管许多催化剂体系和技术已证明可用于聚合1,3-丁二烯,但是聚合异戊二烯仍有困难。例如,经镧系元素基催化剂催化的聚异戊二烯的本体聚合的聚合速率缓慢,这导致聚合时间长,进而限制了其在大规模(商业化)过程中的应用。另外,宽分子量分布是聚异戊二烯产物的特征。为了克服这些问题而做出的努力可包括使用更多的烷基铝化合物,但是这一技术增加了催化剂的成本和所得聚异戊二烯产物的成本。

[0006] 因此,需要开发用于异戊二烯的本体聚合的催化剂和技术。

发明内容

[0007] 本发明的一个或多个实施例提供了一种用于生产聚异戊二烯的方法,该方法包括如下步骤:在1,3-丁二烯的存在下制备预成形镧系元素基催化剂并且通过在异戊二烯中引入所述预成形催化剂而形成聚合混合物,其中所述聚合混合物包含基于该聚合混合物的总重量计小于20重量%的有机溶剂。

[0008] 本发明的其他实施例提供了一种用于生产聚异戊二烯的方法,该方法包括如下步骤:在1,3-丁二烯的存在下预成形镧系元素基催化剂并且在聚合物混合物中使用所述镧系元素基催化剂聚合异戊二烯,其中所述聚合混合物包含基于该聚合混合物的总重量计小于

20重量%的有机溶剂。

具体实施方式

[0009] 本发明的实施例至少部分地基于对用于生产聚异戊二烯的方法的发现,该方法包括在1,3-丁二烯的存在下预成形镧系元素基催化剂。已经有利地发现,当在1,3-丁二烯的存在下预成形镧系元素基催化剂的方法中制备聚异戊二烯时,所得聚异戊二烯聚合物具有更窄的分子量分布。此外,所述预成形催化剂提供了更快的聚合动力学,而不依赖于使用增加的烷基化剂负载。

[0010] 本发明的实践不必然地受任何特定镧系元素基催化剂体系的选择的限制。在一个或多个实施例中,所用的催化剂体系包括(a)含镧系元素的化合物,(b)烷基化剂和(c)卤素源。在其他实施例中,可采用含有非配位阴离子或非配位阴离子前体的化合物来代替卤素源。在这些或其他实施例中,除上述成分或组分之外,还可采用其他有机金属化合物、路易斯斯碱和/或催化剂改性剂。例如,在一个实施例中,可使用含镍化合物作为分子量调节剂,如美国专利No.6,699,813中所公开,该专利通过引用并入本文中。

[0011] 如上所述,本发明中所用的镧系元素基催化剂体系可包括含镧系元素化合物。适用于本发明中的含镧系元素化合物是那些包含镧、铈、钨、铼、钇、钆、铈、钕、钐、钕、铽、镱、铟、铊、镱、铯和钆中的至少一种原子的化合物。在一个实施例中,这些化合物可包含铈、镧、钐或钆。如本文所用,术语“钆”应表示从独居石砂获得的稀土元素的商用混合物。此外,可用于本发明的含镧系元素的化合物可以是镧系元素单质的形式。

[0012] 在含镧系元素化合物中的镧系元素原子可以是各种氧化态,包括但不限于0、+2、+3和+4氧化态。在一个实施例中,可采用其中镧系元素原子处于+3氧化态的三价含镧系元素化合物。合适的含镧系元素化合物包括但不限于镧系元素羧酸盐、镧系元素有机磷酸盐、镧系元素有机磷酸盐、镧系元素有机次磷酸盐、镧系元素氨基甲酸盐、镧系元素二硫代氨基甲酸盐、镧系元素黄原酸盐、镧系元素 β -二酮酸盐、镧系元素醇盐或酚盐、镧系元素卤化物、镧系元素拟卤化物、镧系元素卤氧化物和有机镧系元素化合物。

[0013] 在一个或多个实施例中,所述含镧系元素化合物可溶于诸如芳族烃、脂族烃或脂环族烃之类的烃溶剂中。然而,不溶于烃的含镧系元素化合物也可用于本发明中,因为它们可以在聚合介质中悬浮以形成催化活性物质。

[0014] 为了便于说明,有用的含镧系元素化合物的进一步的讨论将集中在钆化合物上,但本领域的技术人员将能够选择基于其他镧系金属的类似化合物。

[0015] 合适的羧酸钆包括但不限于甲酸钆、乙酸钆、丙烯酸钆、甲基丙烯酸钆、戊酸钆、葡萄糖酸钆、柠檬酸钆、富马酸钆、乳酸钆、马来酸钆、草酸钆、2-乙基己酸钆、新癸酸钆(也称柯赫酸钆)、环烷酸钆、硬脂酸钆、油酸钆、苯甲酸钆和吡啶甲酸钆。

[0016] 合适的有机磷酸钆包括但不限于二丁基磷酸钆、二戊基磷酸钆、二己基磷酸钆、二庚基磷酸钆、二辛基磷酸钆、双(1-甲基庚基)磷酸钆、双(2-乙基己基)磷酸钆、二癸基磷酸钆、二-十二烷基磷酸钆、二-十八烷基磷酸钆、二油烯基磷酸钆、二苯基磷酸钆、双(对-壬基苯基)磷酸钆、丁基(2-乙基己基)磷酸钆、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)磷酸钆和(2-乙基己基)(对-壬基苯基)磷酸钆。

[0017] 合适的有机磷钆包括但不限于丁基磷钆、戊基磷钆、己基磷钆、庚基磷钆

钪、辛基膦酸钪、(1-甲基庚基)膦酸钪、(2-乙基己基)膦酸钪、癸基膦酸钪、十二烷基膦酸钪、十八烷基膦酸钪、油烯基膦酸钪、苯基膦酸钪、(对-壬基苯基)膦酸钪、丁基丁基膦酸钪、戊基戊基膦酸钪、己基己基膦酸钪、庚基庚基膦酸钪、辛基辛基膦酸钪、(1-甲基庚基)(1-甲基庚基)膦酸钪、(2-乙基己基)(2-乙基己基)膦酸钪、癸基癸基膦酸钪、十二烷基十二烷基膦酸钪、十八烷基十八烷基膦酸钪、油烯基油烯基膦酸钪、苯基苯基膦酸钪、(对-壬基苯基)(对-壬基苯基)膦酸钪、丁基(2-乙基己基)膦酸钪、(2-乙基己基)丁基膦酸钪、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)膦酸钪、(2-乙基己基)(1-甲基庚基)膦酸钪、(2-乙基己基)(对-壬基苯基)膦酸钪和(对-壬基苯基)(2-乙基己基)膦酸钪。

[0018] 合适的有机次膦酸钪包括但不限于丁基次膦酸钪、戊基次膦酸钪、己基次膦酸钪、庚基次膦酸钪、辛基次膦酸钪、(1-甲基庚基)次膦酸钪、(2-乙基己基)次膦酸钪、癸基次膦酸钪、十二烷基次膦酸钪、十八烷基次膦酸钪、油烯基次膦酸钪、苯基次膦酸钪、(对-壬基苯基)次膦酸钪、二丁基次膦酸钪、二戊基次膦酸钪、二己基次膦酸钪、二庚基次膦酸钪、二辛基次膦酸钪、双(1-甲基庚基)次膦酸钪、双(2-乙基己基)次膦酸钪、二癸基次膦酸钪、二-十二烷基次膦酸钪、二-十八烷基次膦酸钪、二油烯基次膦酸钪、二苯基次膦酸钪、双(对-壬基苯基)次膦酸钪、丁基(2-乙基己基)次膦酸钪、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)次膦酸钪和(2-乙基己基)(对-壬基苯基)次膦酸钪。

[0019] 合适的氨基甲酸钪包括但不限于二甲基氨基甲酸钪、二乙基氨基甲酸钪、二异丙基氨基甲酸钪、二丁基氨基甲酸钪和二苄基氨基甲酸钪。

[0020] 合适的二硫代氨基甲酸钪包括但不限于二甲基二硫代氨基甲酸钪、二乙基二硫代氨基甲酸钪、二异丙基二硫代氨基甲酸钪、二丁基二硫代氨基甲酸钪和二苄基二硫代氨基甲酸钪。

[0021] 合适的黄原酸钪包括但不限于甲基黄原酸钪、乙基黄原酸钪、异丙基黄原酸钪、丁基黄原酸钪和苄基黄原酸钪。

[0022] 合适的 β -二酮酸钪包括但不限于乙酰基丙酮酸钪、三氟乙酰基丙酮酸钪、六氟乙酰基丙酮酸钪、苯甲酰丙酮酸钪和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸钪。

[0023] 合适的钪醇盐或酚盐包括但不限于甲醇钪、乙醇钪、异丙醇钪、2-乙基己醇钪、苯酚钪、壬基苯酚钪和萘酚钪。

[0024] 合适的卤化钪包括但不限于氟化钪、氯化钪、溴化钪和碘化钪。合适的拟卤化钪包括但不限于氰化钪、氰酸钪、硫氰酸钪、叠氮化钪和亚铁氰化钪。合适的钪卤氧化物包括但不限于氟氧化钪、氯氧化钪和溴氧化钪。路易斯碱，如四氢呋喃(“THF”)可以用作助剂以帮助这类钪化合物溶于惰性有机溶剂中。在采用镧系元素卤化物、镧系元素卤氧化物或其他包含卤素原子的含镧系元素化合物的情况下，所述含镧系元素化合物还可任选地提供镧系元素基催化剂体系中的全部或部分卤素源。

[0025] 如本文所用，术语有机镧系元素化合物是指含有至少一个镧系元素-碳键的任何含镧系元素的化合物。这些化合物主要是，但并非排他地，包含环戊二烯基(“Cp”)、取代的环戊二烯基、烯丙基和取代的烯丙基配体的那些。合适的有机镧系元素化合物包括但不限于 Cp_3Ln 、 Cp_2LnR 、 Cp_2LnCl 、 $CpLnCl_2$ 、 $CpLn$ (环辛四烯)、 $(C_5Me_5)_2LnR$ 、 LnR_3 、 Ln (烯丙基) $_3$ 和 Ln (烯丙基) $_2Cl$ ，其中 Ln 表示镧系元素原子，且 R 表示烃基。在一个或多个实施例中，本发明中可用的烃基基团可包含杂原子，例如氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0026] 如上所述,本发明中所采用的镧系元素基催化剂体系可包含烷基化剂。在一个或多个实施例中,烷基化剂(也称为烃基化剂)包括能够将一个或多个烃基基团转移至另一金属的有机金属化合物。通常,这些试剂包括正电性金属,如第1族、第2族和第3族金属(IA、IIA和IIIA族金属)的有机金属化合物。本发明中可用的烷基化剂包括但不限于有机铝和有机镁化合物。如本文所用,术语有机铝化合物是指含有至少一个铝-碳键的任何铝化合物。在一个或多个实施例中,可采用在烃溶剂中可溶的有机铝化合物。如本文所用,术语有机镁化合物是指含有至少一个镁-碳键的任何镁化合物。在一个或多个实施例中,可采用在烃中可溶的有机镁化合物。如下面将更详细地描述,若干种适合的烷基化剂可呈卤化物的形式。在所述烷基化剂包含卤素原子的情况下,所述烷基化剂也可用作上述催化剂体系中的全部或部分卤素源。

[0027] 在一个或多个实施例中,可用于镧系元素基催化剂体系中的有机铝化合物包括由通式 AlR_nX_{3-n} 表示的那些,其中各R可独立地为经由碳原子附连至铝原子的一价有机基团,其中各X可独立地为氢原子、卤素原子、羧酸根基团、烷氧基基团或芳氧基基团,并且其中n可为1至3范围内的整数。在一个或多个实施例中,各R可独立地为烃基基团,例如烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基基团,其中每个基团包含1个(或形成该基团的适当最小碳原子数)至最多约20个范围内的碳原子。这些烃基基团可包含杂原子,包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0028] 由通式 AlR_nX_{3-n} 表示的有机铝化合物类型包括但不限于三烷基铝、氢化二烷基铝、二氢化烷基铝、羧酸二烷基铝、双(羧酸)烷基铝、二烷基铝醇盐、烷基铝二醇盐、二烷基铝卤化物、烷基铝二卤化物、二烷基铝酚盐和烷基铝二酚盐化合物。在一个实施例中,所述烷基化剂可包括三烷基铝、氢化二烷基铝和/或二氢化烷基铝化合物。在一个实施例中,当所述烷基化剂包括氢化有机铝化合物时,上述卤素源可通过卤化锡来提供,如美国专利No.7,008,899中所公开,该专利全文以引用方式并入本文中。

[0029] 合适的三烷基铝化合物包括但不限于三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三-正丙基铝、三异丙基铝、三-正丁基铝、三-叔丁基铝、三-正戊基铝、三-新戊基铝、三-正己基铝、三-正辛基铝、三(2-乙基己基)铝、三环己基铝、三(1-甲基环戊基)铝、三苯基铝、三-对甲苯基铝、三(2,6-二甲基苯基)铝、三苄基铝、二乙基苯基铝、二乙基-对甲苯基铝、二乙基苄基铝、乙基二苯基铝、乙基二-对甲苯基铝和乙基二苄基铝。

[0030] 合适的氢化二烷基铝化合物包括但不限于氢化二乙基铝、氢化二-正丙基铝、氢化二异丙基铝、氢化二-正丁基铝、氢化二异丁基铝、氢化二-正辛基铝、氢化二苯基铝、氢化二-对甲苯基铝、氢化二苄基铝、氢化苯基乙基铝、氢化苯基-正丙基铝、氢化苯基异丙基铝、氢化苯基-正丁基铝、氢化苯基异丁基铝、氢化苯基-正辛基铝、氢化对甲苯基乙基铝、氢化对甲苯基-正丙基铝、氢化对甲苯基异丙基铝、氢化对甲苯基-正丁基铝、氢化对甲苯基异丁基铝、氢化对甲苯基-正辛基铝、氢化苄基乙基铝、氢化苄基-正丙基铝、氢化苄基异丙基铝、氢化苄基-正丁基铝、氢化苄基异丁基铝和氢化苄基-正辛基铝。

[0031] 合适的烷基铝二氢化物包括但不限于二氢化乙基铝、二氢化正丙基铝、二氢化异丙基铝、二氢化正丁基铝、二氢化异丁基铝和二氢化正辛基铝。

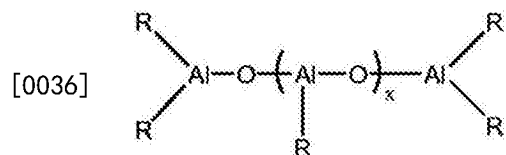
[0032] 合适的卤化二烷基铝化合物包括但不限于氯化二乙基铝、氯化二-正丙基铝、氯化二异丙基铝、氯化二-正丁基铝、氯化二异丁基铝、氯化二-正辛基铝、氯化二苯基铝、氯化

二-对甲苯基铝、氯化二苄基铝、氯化苯基乙基铝、氯化苯基-正丙基铝、氯化苯基异丙基铝、氯化苯基-正丁基铝、氯化苯基异丁基铝、氯化苯基-正辛基铝、氯化对甲苯基乙基铝、氯化对甲苯基-正丙基铝、氯化对甲苯基异丙基铝、氯化对甲苯基-正丁基铝、氯化对甲苯基异丁基铝、氯化对甲苯基-正辛基铝、氯化苄基乙基铝、氯化苄基-正丙基铝、氯化苄基异丙基铝、氯化苄基-正丁基铝、氯化苄基异丁基铝和氯化苄基-正辛基铝。

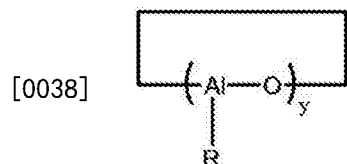
[0033] 合适的二卤化烷基铝化合物包括但不限于二氯化乙基铝、二氯化正丙基铝、二氯化异丙基铝、二氯化正丁基铝、二氯化异丁基铝和二氯化正辛基铝。

[0034] 可由通式 AlR_nX_{3-n} 表示的可用作烷基化剂的其他有机铝化合物包括但不限于己酸二甲基铝、辛酸二乙基铝、2-乙基己酸二异丁基铝、新癸酸二甲基铝、硬脂酸二乙基铝、油酸二异丁基铝、双(己酸)甲基铝、双(辛酸)乙基铝、双(2-乙基己酸)异丁基铝、双(新癸酸)甲基铝、双(硬脂酸)乙基铝、双(油酸)异丁基铝、二甲基甲醇铝、二乙基甲醇铝、二异丁基甲醇铝、二甲基乙醇铝、二乙基乙醇铝、二异丁基乙醇铝、二甲基苯酚铝、二乙基苯酚铝、二异丁基苯酚铝、甲基二甲醇铝、乙基二甲醇铝、异丁基二甲醇铝、甲基二乙醇铝、乙基二乙醇铝、异丁基二乙醇铝、甲基二苯酚铝、乙基二苯酚铝和异丁基二苯酚铝盐等。

[0035] 适合用作镧系元素基催化剂体系中的烷基化剂的另一类有机铝化合物为铝氧烷。铝氧烷可包括低聚线性铝氧烷,其可由以下通式表示:



[0037] 和低聚环状铝氧烷,其可由以下通式表示:



[0039] 其中 x 可为1至约100,或约10至约50范围内的整数; y 可为2至约100,或约3至约20范围内的整数;并且其中各 R 可独立地为经由碳原子附接至铝原子的一价有机基团。在一个实施例中,各 R 可独立地为烃基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基基团,其中每个基团包含1个(或形成该基团的适当最小碳原子数)至最多约20个范围内的碳原子。这些烃基基团也可包含杂原子,包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。应注意,如在本申请中使用的铝氧烷的摩尔数是指铝原子的摩尔数,而不是低聚铝氧烷分子的摩尔数。这一惯例常用于利用铝氧烷的催化剂体系的领域中。

[0040] 铝氧烷可以通过使三烷基铝化合物与水反应来制备。该反应可以根据已知的方法来进行,如例如,(1)一种方法,其中将三烷基铝化合物溶解在有机溶剂中,然后与水接触,(2)一种方法,其中将三烷基铝化合物与例如金属盐中所含的结晶水、或无机或有机化合物中吸附的水反应,或(3)一种方法,其中三烷基铝化合物是在待聚合的单体或单体溶液的存在下与水反应。

[0041] 合适的铝氧烷化合物包括但不限于甲基铝氧烷(“MAO”)、改性的甲基铝氧烷(“MMAO”)、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基

铝氧烷、新戊基铝氧烷、正己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基己基铝氧烷、环己基铝氧烷、1-甲基环戊基铝氧烷、苯基铝氧烷和2,6-二甲基苯基铝氧烷。改性的甲基铝氧烷可以通过使用本领域技术人员公知的技术,以C₂至C₁₂烃基,优选以异丁基取代甲基铝氧烷中约20至80%的甲基来形成。

[0042] 在一个或多个实施例中,铝氧烷可以单独使用或与其他有机铝化合物组合使用。在一个实施例中,甲基铝氧烷和至少一种其他有机铝化合物(例如AlR_nX_{3-n}) (如二异丁基氢化铝)可组合使用。美国公开No. 2008/0182954 (其全文引入本文以供参考)提供了其中铝氧烷和有机铝化合物可组合使用的其他实例。

[0043] 如上所述,可用于镧系元素基催化剂体系中的烷基化剂可包括有机镁化合物。在一个或多个实施例中,可利用的有机镁化合物包括由通式MgR₂表示的那些,其中各R可独立地为经由碳原子附接至镁原子的一价有机基团。在一个或多个实施例中,各R可独立地为烃基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基基团,其中每个基团包含1个(或形成该基团的适当最小碳原子数)至最多约20个范围内的碳原子。这些烃基基团也可包含杂原子,包括但不限于氮、氧、硅、硫和磷原子。

[0044] 合适的可以由通式MgR₂表示的有机镁化合物包括但不限于二乙基镁、二-正丙基镁、二异丙基镁、二丁基镁、二己基镁、二苯基镁和二苄基镁。

[0045] 可用作烷基化剂的另一类有机镁化合物可由通式RMgX表示,其中R可为经由碳原子附接至镁原子的一价有机基团,并且X可为氢原子、卤素原子、羧酸根基团、烷氧基基团或芳氧基基团。在所述烷基化剂为包含卤素原子的有机镁化合物的情况下,所述有机镁化合物既可用于作催化剂体系中的烷基化剂,又可用于作该体系中卤素源的至少一部分。在一个或多个实施例中,R可为烃基基团,包括但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、烯丙基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基和炔基基团,其中每个基团包含1个(或形成该基团的适当最小碳原子数)至最多约20个范围内的碳原子。这些烃基基团也可包含杂原子,包括但不限于氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。在一个实施例中,X可为羧酸根基团、烷氧基基团或芳氧基基团,其中每个基团包含1至约20范围内的碳原子。

[0046] 可以由通式RMgX表示的有机镁化合物的类型包括但不限于氢化烷基镁、卤化烷基镁、羧酸烷基镁、烷氧化烷基镁和芳氧化烷基镁。

[0047] 合适的可以由通式RMgX表示的有机镁化合物包括但不限于氢化甲基镁、氢化乙基镁、氢化丁基镁、氢化己基镁、氢化苯基镁、氢化苄基镁、氯化甲基镁、氯化乙基镁、氯化丁基镁、氯化己基镁、氯化苯基镁、氯化苄基镁、溴化甲基镁、溴化乙基镁、溴化丁基镁、溴化己基镁、溴化苯基镁、溴化苄基镁、己酸甲基镁、己酸乙基镁、己酸丁基镁、己酸己基镁、己酸苯基镁、己酸苄基镁、乙醇甲基镁、乙醇乙基镁、乙醇丁基镁、乙醇己基镁、乙醇苯基镁、乙醇苄基镁、苯酚甲基镁、苯酚乙基镁、苯酚丁基镁、苯酚己基镁、苯酚苄基镁和苯酚苄基镁。

[0048] 如上所述,本发明中所用的镧系元素基催化剂体系可包括卤素源。如本文所用,术语卤素源是指包含至少一个卤素原子的任何物质。在一个或多个实施例中,当那些化合物包含至少一个卤素原子时,卤素源的至少一部分可通过上述含镧系元素化合物和/或上述烷基化剂中的任一种来提供。换句话说,所述含镧系元素化合物既可用于作含镧系元素化合物,又可用于作卤素源的至少一部分。类似地,所述烷基化剂既可用于作烷基化剂,又可用于作卤

素源的至少一部分。

[0049] 在另一个实施例中,卤素源的至少一部分可以单独的且不同的含卤素化合物形式存在于催化剂体系中。含有一个或多个卤素原子的各种化合物或其混合物均可以被用作卤素源。卤素原子的例子包括但不限于氟、氯、溴和碘。也可以使用两个或更多个卤素原子的组合。可溶于烃溶剂的含卤素化合物适用于本发明中。然而,不溶于烃的含卤素化合物可以在聚合体系中悬浮以形成催化活性物质,并且因此也是可用的。

[0050] 可采用的含卤素化合物的有用类型包括但不限于单质卤素、混合卤素、卤化氢、有机卤化物、无机卤化物、金属卤化物和有机金属卤化物。

[0051] 合适的单质卤素包括但不限于氟、氯、溴和碘。合适的混合卤素的一些具体例子包括一氯化碘、一溴化碘、三氯化碘和五氟化碘。

[0052] 合适的卤化氢包括但不限于氟化氢、氯化氢、溴化氢和碘化氢。

[0053] 合适的有机卤化物包括但不限于,叔丁基氯、叔丁基溴、烯丙基氯、烯丙基溴、苜基氯、苜基溴、氯-二苜基甲烷、溴-二苜基甲烷、三苜基甲基氯、三苜基甲基溴、亚苜基氯、亚苜基溴、甲基三氯硅烷、苜基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二苜基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、苜甲酰氯、苜甲酰溴、丙酰氯、丙酰溴、氯甲酸甲酯和溴甲酸甲酯。

[0054] 合适的无机卤化物包括但不限于三氯化磷、三溴化磷、五氯化磷、磷酰氯、三溴氧化磷、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氯化硅、四氯化硅、四溴化硅、四碘化硅、三氯化砷、三溴化砷、三碘化砷、四氯化硒、四溴化硒、四氯化碲、四溴化碲和四碘化碲。

[0055] 合适的金属卤化物包括但不限于四氯化锡、四溴化锡、三氯化铝、三溴化铝、三氯化镱、五氯化镱、三溴化镱、三碘化铝、三氟化铝、三氯化镱、三溴化镱、三碘化镱、三氟化镱、三氯化铟、三溴化铟、三碘化铟、三氟化铟、四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、二氯化锌、二溴化锌、二碘化锌和二氟化锌。

[0056] 合适的有机金属卤化物包括但不限于氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、溴化二甲基铝、溴化二乙基铝、氟化二甲基铝、氟化二乙基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二溴化甲基铝、二溴化乙基铝、二氟化甲基铝、二氟化乙基铝、倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化异丁基铝、氯化甲基镁、溴化甲基镁、碘化甲基镁、氯化乙基镁、溴化乙基镁、氯化丁基镁、溴化丁基镁、氯化苜基镁、溴化苜基镁、氯化苜基镁、氯化三甲基锡、溴化三甲基锡、氯化三乙基锡、溴化三乙基锡、二氯化二-叔丁基锡、二溴化二-叔丁基锡、二氯化二丁基锡、二溴化二丁基锡、氯化三丁基锡和溴化三丁基锡。

[0057] 在一个或多个实施例中,所述镧系元素基催化剂体系可包括含有非配位阴离子或非配位阴离子前体的化合物。在一个或多个实施例中,可采用含有非配位阴离子或非配位阴离子前体的化合物来代替上述卤素源。非配位阴离子是空间庞大的阴离子,其由于位阻而不与例如催化剂体系的活性中心形成配位键。适用于本发明中的非配位阴离子包括但不限于四芳基硼酸根阴离子和氟化四芳基硼酸根阴离子。含有非配位阴离子的化合物也可含有抗衡阳离子,如碳鎓、铵或磷阳离子。示例性的抗衡阳离子包括但不限于三芳基碳鎓阳离子和N,N-二烷基苯铵阳离子。含有非配位阴离子和抗衡阳离子的化合物包括但不限于四(五氟苜基)硼酸三苜基碳鎓、四(五氟苜基)硼酸N,N-二甲基苜基铵、四[3,5-双(三氟苜基)苜基]硼酸三苜基碳鎓和四[3,5-双(三氟苜基)苜基]硼酸N,N-二甲基苜基铵。

[0058] 非配位阴离子前体也可用于本实施例中。非配位阴离子前体是能够在反应条件下

形成非配位阴离子的化合物。有用的非配位阴离子前体包括但不限于三芳基硼化合物 BR_3 ，其中R为强吸电子芳基，如五氟苯基或3,5-双(三氟甲基)苯基。

[0059] 在本发明中使用的预成形镧系元素基催化剂组合物可通过在1,3-丁二烯单体的存在下组合或混合前述催化剂成分来形成。尽管据信一种或多种活性催化剂物质是由镧系元素基催化剂成分的组合而获得，但尚不确切知晓各种催化剂成分或组分之间的相互作用或反应的程度。因此，术语“催化剂组合物”已被用来涵盖各成分的简单混合物、通过物理或化学吸引力而导致的各种成分的配合物、各成分的化学反应产物，或上述成分的组合。若干因素可能影响催化剂成分中的任何一个的最佳浓度。例如，因为催化剂成分可相互作用以形成活性物质，所以任何一种催化剂成分的最佳浓度可取决于其他催化剂成分的浓度。

[0060] 在一个或多个实施例中，烷基化剂与含镧系元素化合物(烷基化剂/Ln)的摩尔比可从约0.5:1至约20:1变化，在其他实施例中从约1:1至约12:1变化，在其他实施例中从约2:1至约10:1变化，在其他实施例中从约3:1至约8:1变化，以及其他实施例中从约4:1至约6:1变化。有利地，在一个或多个实施例中，烷基化剂与含镧系元素化合物(烷基化剂/Ln)的摩尔比小于10:1，在其他实施例中小于8:1，并且在其他实施例中小于7:1。

[0061] 在其中铝氧烷和至少一种其他有机铝试剂两者均用作烷基化剂的那些实施例中，铝氧烷与其他有机铝化合物(铝氧烷/Al)的摩尔比可从约0.5:1至约5:1变化，在其他实施例中从约1:1至约4:1变化，并且在其他实施例中从约2:1至约3:1变化。

[0062] 卤素源中卤素原子的摩尔数与含镧系元素化合物中镧系元素原子的摩尔数之比(卤素/Ni)是描述含卤素化合物与含镧系元素化合物的摩尔比的最佳方式。在一个或多个实施例中，卤素/Ln摩尔比可从约0.5:1至约20:1变化，在其他实施例中从约1:1至约10:1变化，并且在其他实施例中从约2:1至约6:1变化。

[0063] 在又一个实施例中，非配位阴离子或非配位阴离子前体与含镧系元素化合物(An/Ln)的摩尔比可为约0.5:1至约20:1，在其他实施例中，约0.75:1至约10:1，并且在其他实施例中，约1:1至约6:1。

[0064] 如上文所指出的那样，活性催化剂组合物在1,3-丁二烯单体的存在下预成形。也就是说，在1,3-丁二烯的存在下，催化剂成分在聚合体系外(即在旨在形成合适量聚异戊二烯产物的异戊二烯以外)进行预混合。在一个或多个实施例中，在目标温度下引入各种催化剂成分。在这些或其他实施例中，在将该催化剂引入聚合体系(即，引入异戊二烯单体)之前对所述预成形催化剂进行老化。所得的催化剂组合物可称为预成形催化剂或活性预成形催化剂。所得的预成形催化剂可以储存供以后使用或直接给料至待聚合的异戊二烯中。

[0065] 在一个或多个实施例中，在预成形催化剂中1,3-丁二烯的量可参考含镧系元素化合物的量来进行描述。例如，所述预成形催化剂可包含对于每mmol含镧系元素化合物而言，从约30mmol至约300mmol，在其他实施例中从约40mmol至约150mmol，以及其他实施例中从约50mmol至约70mmol的1,3-丁二烯单体。

[0066] 在一个或多个实施例中，在1,3-丁二烯单体的存在下引入催化剂成分时的温度可从约0°C至约40°C，在其他实施例中从约10°C至约35°C，并且在其他实施例中从约20°C至约30°C。

[0067] 可通过逐步或同时的方式来制备所述预成形催化剂。在一个实施例中，首先将含镧系元素化合物引入1,3-丁二烯单体中，随后引入烷基化剂，然后再引入含卤素的化合物

(如果使用的话),或非配位的阴离子或非配位的阴离子前体。在另一实施例中,催化剂成分中的两种可以预混合(例如,含镧系元素化合物和烷基化剂),该混合物可随后被引入到1,3-丁二烯单体中,然后可引入剩余的催化剂成分(例如,含卤素的化合物)。

[0068] 在一个或多个实施例中,可在基本不存在除1,3-丁二烯外的单体(例如,异戊二烯)的情况下预成形催化剂,这是指不存在将会对催化剂、其应用或所得聚合物有显著影响的量的其他单体(例如,异戊二烯)。在特定实施例中,在完全不存在其他单体(例如,预成形催化剂组合中没有异戊二烯)的情况下预成形催化剂。

[0069] 在一个或多个实施例中,预成形催化剂在使用之前(即,在将其添加进待聚合的异戊二烯之前)被老化。在一个或多个实施例中,预成形催化剂可以老化至少3分钟,在其他实施例中老化至少5分钟,并且在其他实施例中老化至少10分钟。在这些或其他实施例中,预成形催化剂可以老化至多120分钟,在其他实施例中老化至多45分钟,并且在其他实施例中老化至多20分钟。在这些或其他实施例中,该催化剂可如上所述在从约0°C至约40°C的温度下老化,在其他实施例中在从约10°C至约35°C的温度下老化,并且在其他实施例中在从约20°C至约30°C的温度下老化。

[0070] 所述预成形催化剂可在任何已知的容器中制备。例如,在分批预成形催化剂的情况下,可使用静置釜。或者,所述预成形催化剂可通过直列式预成形工序制备,该工序将催化剂成分引入供料管线,其中催化剂成分在1,3-丁二烯的存在下混合。

[0071] 在一个或多个实施例中,溶剂可以用作载体,以溶解或悬浮催化剂和/或催化剂成分,从而有利于将其递送到聚合体系。在其他实施例中,单体可用作载体。在其他实施例中,催化剂成分可在无任何溶剂的情况下以其纯态引入。

[0072] 在一个或多个实施例中,适合的溶剂包括在存在催化剂的情况下在单体聚合期间不发生聚合或不掺入增长的聚合物链中的那些有机化合物。在一个或多个实施例中,这些有机物在环境温度和压力下为液态。在一个或多个实施例中,这些有机溶剂对于所述催化剂而言是惰性的。示例性有机溶剂包括具有低或相对低沸点的烃,诸如芳香烃、脂肪族烃和脂环族烃。芳香烃的非限制性例子包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯和三甲苯。脂肪族烃的非限制性例子包括正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、异戊烷、异己烷、异庚烷、异辛烷、2,2-二甲基丁烷、石油醚、煤油和石油精。而且,脂环族烃的非限制性例子包括环戊烷、环己烷、甲基环戊烷和甲基环己烷。也可使用上述烃的混合物。如本领域中所知,出于环境原因,宜使用脂肪族和脂环族烃。通常在聚合反应完成时将低沸点烃溶剂从聚合物中分离。

[0073] 有机溶剂的其他例子包括具有高分子量的高沸点类烃,包括常用于充油聚合物的烃油。这些油的例子包括石蜡族油、芳族油、环烷油、除了蓖麻油的植物油和低PCA油(包括MES、TDAE、SRAE)、重环烷油。由于这些烃类是非挥发性的,因此它们通常不需要分离并保持掺入聚合物中。

[0074] 根据本发明的聚合物的生产可通过在存在催化有效量的预成形活性催化剂的情况下聚合异戊二烯来完成。引入预成形催化剂、异戊二烯和任意溶剂(如果采用)形成聚合混合物,在其中形成反应性聚合物。待采用的预成形催化剂的量可取决于各种因素的相互作用,如采用的催化剂的类型、成分的纯度、聚合温度、所需的聚合速率和转化率、所需的分子量和许多其他因素。因此,除了说可以使用催化有效量的催化剂以外,具体的催化剂量不

可能被明确阐述。

[0075] 在一个或多个实施例中,基于预成形催化剂中含镧系元素化合物相对于待聚合的异戊二烯单体重量的mmol,可对待聚合异戊二烯中所加入的预成形催化剂的量进行定量。相对于每100克异戊二烯单体,在一个或多个实施例中,使用从约0.001mmol至约2mmol,在其他实施例中从约0.005mmol至约1mmol,并且在其他实施例中从约0.01mmol至约0.2mmol的含镧系元素化合物。

[0076] 根据本发明,使用预成形催化剂聚合异戊二烯在本体聚合体系中进行,该本体聚合体系基本上不包含溶剂或包含最小量的溶剂。本领域技术人员将理解本体聚合工艺(即其中异戊二烯单体充当溶剂的工艺)的有益效果,因此,相比于将不利地影响通过进行本体聚合所寻求的有益效果的溶剂量,该聚合体系包含更少的溶剂。在一个或多个实施例中,所述聚合混合物的溶剂含量基于该聚合混合物的总重量计可小于约20重量%,在其他实施例中小于约10重量%,并且在仍其他实施例中小于约5重量%。在另一个实施例中,除了所采用的原料固有的那些溶剂之外,所述聚合混合物不含其他溶剂。在仍另一个实施例中,所述聚合混合物基本上不含溶剂,这是指不存在对聚合过程具有可观影响的溶剂的量。基本上不含溶剂的聚合体系可被称为基本上不包含溶剂。在特定实施例中,所述聚合混合物不含溶剂。

[0077] 所述聚合可以在本领域中已知的任何常规聚合容器中进行。在一个或多个实施例中,溶液聚合可在常规搅拌罐反应器中进行。在其他实施例中,本体聚合可在常规搅拌罐反应器中进行,特别是单体转化率小于约60%时。在其他实施例中,特别是在本体聚合工艺中的单体转化率高约60%(这通常导致高粘性胶浆)的情况下,本体聚合可在细长反应器中进行,其中聚合作用下的粘性胶浆通过活塞或基本上通过活塞驱动而移动。例如,其中胶浆通过自清洁单螺杆或双螺杆搅拌机推动的挤出机适用于此目的。可用的本体聚合工艺的例子公开于美国专利No.7,351,776中,该专利通过引用并入本文中。

[0078] 在一个或多个实施例中,用于聚合的所有成分均可在单个容器(例如,常规搅拌罐反应器)中进行结合,并且聚合过程的所有步骤均可在该容器中进行。在其他实施例中,两种或更多种成分可在一个容器进行预结合,然后转移到另一个容器中,在其中可进行单体(或至少其大部分)的聚合。

[0079] 聚合可以间歇方法、连续方法或半连续方法进行。在半连续方法中,单体根据需要间歇地装料以替换已聚合的单体。在一个或多个实施例中,可控制聚合进行的条件以维持聚合混合物的温度在约-10℃至约200℃的范围内,在其他实施例中在约0℃至约150℃的范围内,并且在其他实施例中在约20℃至约100℃的范围内。在特定实施例中,聚合或聚合的至少一部分发生在至少30℃的温度下,在其他实施例中发生在至少40℃的温度下,并且在其他实施例中发生在至少50℃的温度下。

[0080] 在一个或多个实施例中,聚合的热量可通过经由热控反应器夹套进行的外部冷却、通过内部冷却(通过使用连接到反应器的回流冷凝器使单体蒸发和冷凝)或者两种方法的组合来移除。另外,可控制聚合条件以在约0.1大气压至约50大气压,在其他实施例中约0.5大气压至约20大气压,并且在其他实施例中约1大气压至约10大气压的压力下进行聚合。在一个或多个实施例中,可进行聚合的压力包括确保单体的大部分为液相的那些压力。在这些或其他实施例中,聚合混合物可维持在无氧条件下。

[0081] 在猝灭聚合混合物之前,所得反应性聚合物的一些或所有聚合物链可具有反应性末端。根据本发明制备的反应性聚合物可称为假活性聚合物。在一个或多个实施例中,包含反应性聚合物的聚合混合物可称为活性聚合混合物。具有反应性末端的聚合物链的百分比取决于各种因素,诸如催化剂的类型、单体的类型、成分的纯度、聚合温度、单体转化率和许多其他因素。在一个或多个实施例中,至少约60%的聚合物链具有反应性末端,在其他实施例中,至少约70%的聚合物链具有反应性末端,在其他实施例中,至少约80%的聚合物链具有反应性末端,以及在另一些实施例中至少约90%的聚合物链具有反应性末端。

[0082] 由于通过本发明聚合方法生产的聚异戊二烯可具有假活性特性,因此可以任选地在聚合混合物中引入官能化试剂以与任何反应性聚合物链反应,从而得到官能化聚合物。在一个或多个实施例中,在使聚合混合物与猝灭剂接触之前引入官能化试剂。在其他实施例中,可以在使用猝灭剂部分地猝灭聚合混合物后,引入官能化。

[0083] 在一个或多个实施例中,官能化试剂包括可与本发明生产的反应性聚异戊二烯反应从而为聚异戊二烯提供官能团的化合物或试剂,该官能团不同于尚未与所述官能化试剂反应的增长链。该官能团可与其他聚合物链(增长链和/或非增长链)或其他可与聚异戊二烯结合的成分诸如补强填充剂(例如,炭黑)反应或相互作用。在一个或多个实施例中,所述官能化试剂与反应性聚异戊二烯之间的反应通过加成或取代反应进行。

[0084] 可用的官能化试剂可包括只是在聚合物链的末端提供官能团但不会将两条或更多条聚合物链连接在一起的化合物,以及可经由官能键将两条或更多条聚合物链偶联或连接在一起以形成单个大分子的化合物。后一类官能化试剂也可称为偶联剂。

[0085] 在一个或多个实施例中,官能化试剂包括将为聚合物链添加或赋予杂原子的化合物。在特定实施例中,官能化试剂包括那些将官能团赋予聚合物链以形成官能化聚异戊二烯的化合物,与由非官能化聚异戊二烯制备的相似炭黑填充型硫化橡胶相比较,该官能化聚异戊二烯降低了由所述官能化聚异戊二烯制备的炭黑填充型硫化橡胶的50℃滞后损失。在一个或多个实施例中,滞后损失的这种减少为至少5%,在其他实施例中为至少10%,并且在其他实施例中为至少15%。

[0086] 在一个或多个实施例中,合适的官能化试剂包括那些含有可与假活性聚合物(例如,根据本发明生产的那些)反应的基团的化合物。示例性官能化试剂包括酮、醌、醛、酰胺、酯、异氰酸酯、异硫氰酸酯、环氧化物、亚胺、氨基酮、氨基硫酮和酸酐。这些化合物的例子公开于以下专利文献中:美国专利No.4,906,706、No.4,990,573、No.5,064,910、No.5,567,784、No.5,844,050、No.6838526、No.6977281和No.6,992,147;美国专利公布No.2006/0004131 A1、No.2006/0025539 A1、2006/0030677 A1,以及No.2004/0147694 A1;日本专利申请No.05-051406A、No.05-059103A、No.10-306113A和No.11-035633A;这些专利文献以引用方式并入本文。官能化试剂的其他例子包括吡嗪化合物,如美国专利公布No.2007/0149717中所公开的;三苯甲醛缩二胺化合物,如美国专利公布No.2007/0276122中所公开的;硝基化合物,如美国专利公布No.2008/0051552中所公开的;以及如美国专利公布No.2008/0146745中所公开的受保护的脒化合物,这些专利文献均以引用方式并入本文。

[0087] 在特定实施例中,所采用的官能化试剂可以是偶联剂,其包括但不限于金属卤化物如四氯化锡、准金属卤化物如四氯化硅、金属酯-羧酸盐复合物如二辛基锡双(马来酸辛酯)、烷氧基硅烷如正硅酸四乙酯、以及烷氧基锡烷如四乙氧基锡。偶联剂可以单独使用或

与其他官能化试剂组合使用。官能化试剂的组合可以任何摩尔比使用。

[0088] 引入到聚合混合物中的官能化试剂的量可取决于各种因素,包括用于引发聚合的催化剂的类型和量、官能化试剂的类型、所需的官能度水平以及许多其他因素。对于每摩尔含镧系元素化合物而言,在一个或多个实施例中,官能化试剂的量可为在从约1摩尔至约200摩尔,在其他实施例中从约5摩尔至约150摩尔,并且在其他实施例中从约10摩尔至约100摩尔范围内。

[0089] 在一个实施例中,由于反应性聚合物链可以在高温下缓慢地自封端,所以一旦观察到峰值聚合温度,便可以将官能化试剂添加至聚合混合物中。在其他实施例中,可以在到达峰值聚合温度后的约25分钟至35分钟内添加官能化试剂。

[0090] 在一个或多个实施例中,可以在实现所需单体转化率后但是在添加含有质子型氢原子的猝灭剂之前,将官能化试剂引入聚合混合物。在一个或多个实施例中,在实现至少5%单体转化率,在其他实施例中实现至少10%单体转化率,在其他实施例中实现至少20%单体转化率,在其他实施例中实现至少50%单体转化率,以及在其他的实施例中实现至少80%单体转化率后,可以将官能化试剂添加至聚合混合物中。在这些或其他实施例中,在90%单体转化率、在其他的实施例中70%单体转化率、在其他的实施例中50%单体转化率、在其他的实施例中20%单体转化率以及在其他的实施例中15%的单体转化率之前,可以将官能化试剂添加至聚合混合物中。在一个或多个实施例中,可以在实现单体完全或基本上完全转化后,添加官能化试剂。在特定实施例中,可在马上要引入路易斯碱之前、在引入路易斯碱的同时、或在引入路易斯碱之后,将官能化试剂引入聚合混合物中,如在美国专利公布No. 2009/0043046中公开的多羟基化合物,该文献以引用方式并入本文。

[0091] 在一个或多个实施例中,可在已进行聚合(或至少一部分聚合)的位置处(例如,容器内)将官能化试剂引入聚合混合物。在其他实施例中,可在与已进行聚合(或至少一部分聚合)的位置不同的位置处将官能化试剂引入聚合混合物。例如,可在下游容器(包括下游的反应器或反应罐、直列式反应器或混炼机、挤出机或脱挥器)中将官能化试剂引入聚合混合物。

[0092] 一旦将官能化试剂引入聚合混合物并且/或者已经提供所需反应时间,便可将猝灭剂添加进聚合混合物,以使任何残余的反应性聚合物链以及催化剂或催化剂组分失活。所述猝灭剂可为质子型化合物,其包括但不限于醇、羧酸、无机酸、水或其混合物。在特定实施例中,所述猝灭剂包括如在美国专利公布No. 2009/0043055中公开的多羟基化合物,该文献以引用方式并入本文。可在添加猝灭剂的同时、添加猝灭剂之前或添加猝灭剂之后添加抗氧化剂,诸如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。按聚异戊二烯产物的重量计,所采用的抗氧化剂的量可在约0.2%至约1%的范围内。猝灭剂和抗氧化剂可作为纯净材料添加,或在必要时,可在将它们添加到聚合混合物中之前使其溶解于烃溶剂或共轭二烯单体中。另外,可通过向聚异戊二烯中加入油来对聚异戊二烯产物充油,所述聚异戊二烯可呈聚合物胶浆或溶解或悬浮于单体中的聚合物的形式。本发明的实践不限制可添加的油的量,因此可添加常规的量(例如,5至50phr)。可采用的有用的油或增量剂包括但不限于芳香油、石蜡油、环烷油、除蓖麻油之外的植物油和低PCA油(包括MES、TDAE和SRAE)以及重环烷油。

[0093] 一旦聚合混合物已经猝灭,就可以回收聚合混合物的各种成分。在一个或多个实施例中,可从聚合混合物回收未反应的单体。例如,单体可以通过使用本领域中已知的技术

从聚合混合物中蒸馏出。在一个或多个实施例中,可采用脱挥发器来从聚合混合物去除单体。一旦单体已经从聚合混合物中去除,该单体可以进行纯化、贮存和/或再循环回聚合过程。

[0094] 可以通过使用本领域中已知的技术从聚合混合物中回收聚异戊二烯产物。在一个或多个实施例中,可使用脱溶剂和干燥技术。例如,可通过使聚合混合物经过受热螺杆设备(如脱溶剂挤出机)来回收聚异戊二烯,在受热螺杆设备中,通过在适当的温度(例如,约100℃至约170℃)和大气压或低于大气压的压力下蒸发而去除挥发性物质。此处理用来去除未反应的单体以及任何低沸点溶剂。或者,聚异戊二烯还可以通过使聚合混合物接受蒸汽脱溶剂,随后在热空气隧道干燥所得聚异戊二烯碎屑而回收。聚异戊二烯也可通过直接在转鼓干燥器上干燥聚合混合物而回收。

[0095] 在一个或多个实施例中,根据本发明制备的聚异戊二烯可含有不饱和基团。在这些或其他实施例中,聚异戊二烯是可硫化的。在一个或多个实施例中,聚异戊二烯可具有小于0℃的玻璃化转变温度(T_g),在其他实施例中具有小于-20℃的玻璃化转变温度,以及在其他实施例中具有小于-30℃的玻璃化转变温度。在一个实施例中,聚异戊二烯可具有单一的玻璃化转变温度。在特定实施例中,聚异戊二烯可以是氢化的或部分氢化的。

[0096] 在一个或多个实施例中,根据本发明制备的聚异戊二烯可具有大于60%的顺式-1,4-键含量,在其他实施例中具有大于约75%的顺式-1,4-键含量,在其他实施例中具有大于约90%的顺式-1,4-键含量,并且在其他实施例中具有大于约95%的顺式-1,4-键含量,其中所述百分比基于采用顺式-1,4-键的二烯链节单元的数量相比二烯链节单元的总数量。聚异戊二烯也可具有小于约7%的1,2-键含量,在其他实施例中具有小于5%的1,2-键含量,在其他实施例中具有小于2%的1,2-键含量,并且在其他实施例中具有小于1%的1,2-键含量,其中所述百分比基于采用1,2-键含量的二烯链节单元的数量相比二烯链节单元的总数量。二烯链节单元的剩余部分可以采用反式-1,4-键。顺式-1,4-、1,2-和反式-1,4-键含量可以通过红外光谱测定。

[0097] 在一个或多个实施例中,根据本发明制备的聚异戊二烯的数均分子量(M_n)可为从约120kg/mol至约400kg/mol,在其他实施例中从约150kg/mol至约350kg/mol,在其他实施例中从约180kg/mol至约300kg/mol,并且在其他实施例中从约200kg/mol至约250kg/mol,如由凝胶渗透色谱法(GPC)所确定,该色谱用聚异戊二烯标样和所检测的聚异戊二烯的马克-豪温克常数校准。在一个或多个实施例中,聚异戊二烯的分子量分布或多分散性(M_w/M_n)可小于5.8,在其他实施例中小于5.5,在其他实施例中小于5.0,在其他实施例中小于4.8,在其他实施例中小于4.6,在其他实施例中小于4.3,并且在其他实施例中小于4.0。在一个或多个实施例中,聚异戊二烯的特征可在于其门尼粘度(在100℃下的 ML_{1+4})为至少15,在其他实施例中为至少25,并且在其他实施例中为至少40。

[0098] 本发明的聚异戊二烯聚合物在制备可用来制造轮胎部件的橡胶组合物中特别有用。橡胶配混技术和其中采用的添加剂在The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2nd Ed. 中进行一般性地公开。

[0099] 可通过单独使用本发明的聚异戊二烯或与其他弹性体(即,可被硫化以形成具有橡胶或弹性体特性的组合物的聚异戊二烯)一起使用来制备橡胶组合物。可使用的其他弹性体包括天然橡胶和合成橡胶。合成橡胶通常来源于共轭二烯单体的聚合、共轭二烯单体

与其他单体(例如,乙烯基取代的芳香族单体)的共聚、或乙烯与一种或多种 α -烯烃和任选的一种或多种二烯单体的共聚。

[0100] 示例性的弹性体包括天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯-异戊二烯共聚物、氯丁橡胶、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物、异戊二烯-丁二烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物、聚硫橡胶、丙烯酸橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、表氯醇橡胶以及它们的混合物。这些弹性体可具有各种各样的大分子结构,包括线形、支化和星形结构。

[0101] 橡胶组合物可以包含填充剂,诸如无机和有机填充剂。有机填充剂的例子包括炭黑和淀粉。无机填充剂的例子包括二氧化硅、氢氧化铝、氢氧化镁、云母、滑石(水合硅酸镁)和粘土(水合硅酸铝)。炭黑和二氧化硅是在制造轮胎中最常用的填充剂。在某些实施例中,可有利地采用不同填充剂的混合物。

[0102] 在一个或多个实施例中,炭黑包括炉黑、槽黑和灯黑。更具体的炭黑例子包括超耐磨炉黑、中超耐磨炉黑、高耐磨炉黑、快挤出炉黑、细炉黑、半补强炉黑、中等加工槽黑、难加工槽黑、导电槽黑和乙炔黑。

[0103] 在特定实施例中,炭黑的表面积(EMSA)可为至少 $20\text{m}^2/\text{g}$,并且在其他实施例中为至少 $35\text{m}^2/\text{g}$;表面积值可通过ASTM D-1765使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)技术测定。炭黑可呈粒状形式或非粒状絮状形式。炭黑的优选形式可取决于用于混合橡胶化合物的混合设备的类型。

[0104] 按橡胶的重量计,每100份橡胶组合物中所采用的炭黑的量可为至多约50份(phr),典型的为约5至约40phr。

[0105] 可以使用的一些市售二氧化硅包括Hi-SilTM215、Hi-SilTM233和Hi-SilTM190(宾夕法尼亚州匹兹堡的PPG工业公司(PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pa.))。市售二氧化硅的其他供应商包括马里兰州巴尔的摩市的格雷森戴维森公司(Grace Davison (Baltimore, Md.))、新泽西州帕西潘尼的德固萨公司(Degussa Corp. (Parsippany, N.J.))、新泽西州克兰拜瑞的Rhodia Silica Systems (Rhodia Silica Systems (Cranbury, N.J.))和新泽西州爱迪生的J.M.休伯联合公司(J.M. Huber Corp. (Edison, N.J.))。

[0106] 在一个或多个实施例中,二氧化硅可通过其表面积进行表征,表面积给出其增强特性的量度。Brunauer、Emmet和Teller(“BET”)方法(J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 et seq.《美国化学会志》,第60卷,第309页起中所述的方法)是用于测定表面积的公认方法。二氧化硅的BET表面积通常为小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。表面积的有效范围包括约32至约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、约100至约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、约150至约 $220\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0107] 二氧化硅的pH通常为约5至约7或略高于7,或在其他实施例中为约5.5至约6.8。

[0108] 在一个或多个实施例中,当采用二氧化硅作为填充剂(单独或与其他填充剂组合)时,可在混合期间向橡胶组合物中加入偶联剂和/或遮蔽剂以增强二氧化硅与弹性体的相互作用。可用的偶联剂和遮蔽剂在美国专利号3,842,111、3,873,489、3,978,103、3,997,581、4,002,594、5,580,919、5,583,245、5,663,396、5,674,932、5,684,171、5,684,172、5,696,197、6,608,145、6,667,362、6,579,949、6,590,017、6,525,118、6,342,552和6,683,135中公开,这些专利以引用方式并入本文中。

[0109] 橡胶组合物中所采用的二氧化硅的量可为约1至约100phr,或在其他实施例中可

为约5至约80phr。可用的上限范围受二氧化硅所赋予的高粘度限制。当二氧化硅与炭黑一起使用时,二氧化硅的量可减少到低至约1phr;随着二氧化硅的量减少,可采用更少量的偶联剂和遮蔽剂。通常,基于所用的二氧化硅的重量,偶联剂和遮蔽剂的量在约4%至约20%的范围内。

[0110] 可以采用许多种橡胶固化剂(也称为硫化剂),包括基于硫或过氧化物的固化体系。固化剂在以下文献中有所描述:Kirk-Othmer,Encyclopedia of Chemical Technology,Vol.20,pgs.365-468,(3rd Ed.1982)(Kirk-Othmer,《化学工艺大全》第三版(1982年),第20卷,第365-468页),尤其是Vulcanization Agents and Auxiliary Materials,pgs.390-402(《硫化剂和辅助材料》,第390-402页)和A.Y.Coran,Vulcanization,Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,(2nd Ed.1989)(A.Y.Coran,《聚合物科学工程大全》第二版(1989年),“硫化作用”),这些文献以引用方式并入本文。硫化剂可单独使用或组合使用。

[0111] 也可将通常用于橡胶配混的其他成分加入橡胶组合物中。这些成分包括促进剂、促进剂活化剂、油、增塑剂、蜡、防焦抑制剂、加工助剂、氧化锌、增粘树脂、补强树脂、脂肪酸(如硬脂酸)、塑解剂和抗降解剂(如抗氧化剂和抗臭氧剂)。在特定实施例中,采用的油包括通常用作增量油的那些,这在上文有述。

[0112] 橡胶组合物的所有成分均可以用标准混合设备(如Banbury或Brabender混合机、挤出机、捏合机和两辊磨机)进行混合。在一个或多个实施例中,在两个或更多个阶段中混合所述成分。在第一阶段(常称为母料混合阶段)中,制备所谓的母料,其通常包含橡胶组分和填充剂。为防止过早硫化(也称焦烧),所述母料可不含硫化剂。可在约25°C至约125°C的起始温度下混合母料,排出温度为约135°C至约180°C。一旦制得母料,即可在最终混合阶段中向母料中引入和混合硫化剂,所述最终混合阶段通常在相对低的温度下进行以减少过早硫化的可能性。任选地,可在母料混合阶段和最终混合阶段之间采用附加混合阶段,有时称为再磨(remill)。在橡胶组合物包含二氧化硅作为填充剂的情况下,通常采用一个或多个再磨阶段。可在这些再磨过程中添加各种成分,包括本发明的聚异戊二烯。

[0113] 特别适于由二氧化硅填充的轮胎配方的混合程序和条件在美国专利No.5,227,425、No.5,719,207和No.5,717,022以及欧洲专利No.890,606中有所描述,这些专利以引用方式并入本文中。在一个实施例中,通过在基本上不含偶联剂和遮蔽剂的情况下包含聚异戊二烯和二氧化硅来制备初始母料。

[0114] 由本发明的聚异戊二烯制备的橡胶组合物在形成轮胎部件,例如胎面、亚胎面、侧壁、胎体表层、胎边芯等等中特别有用。在一个或多个实施例中,基于配方内橡胶的总重量,这些胎面或侧壁配方可包含约10重量%至约100重量%的本发明的聚异戊二烯,在其他实施例中可包含约35重量%至约90重量%的本发明的聚异戊二烯,并且在其他实施例中可包含约50重量%至约80重量%的本发明的聚异戊二烯。

[0115] 当所述橡胶组合物用于制造轮胎时,可根据普通的轮胎制造技术(包括标准橡胶成形、模制和固化技术)将这些组合物加工成轮胎部件。通常,通过在模具中加热可硫化组合物来实现硫化;例如,可将其加热至约140°C至约180°C。固化或交联的橡胶组合物可被称为硫化橡胶,其通常包含热固性的三维聚合物网络。其他成分(如填充剂和加工助剂)可均匀地分散在整个交联网络中。充气轮胎可如美国专利No.5,866,171、No.5,876,527、No.5,

931,211和No.5,971,046中所论述的那样来制造,这些专利以引用方式并入本文中。

[0116] 为了证实本发明的实践,已制备和测试了以下实例。然而,所述实例不应被视为限制本发明的范围。权利要求书将用于限定本发明。

[0117] 实例

[0118] 在下面的实例中,在100°C下通过使用具有大转子的Monsanto门尼粘度计、一分钟加热时间和四分钟运行时间来测定聚合物样品的门尼粘度(ML_{1+4})。通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测定聚合物样品的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)。通过 ^{13}C NMR光谱学测定聚合物样品的顺式-1,4-键、反式-1,4-键和3,4-键含量。

[0119] 实例1

[0120] 聚合反应器由配备了能够混合高粘度聚合物胶浆的机械搅拌器(轴和桨叶)的一加仑不锈钢圆筒组成。反应器的顶部连接到回流冷凝器系统以在聚合的整个持续时间过程中传送、冷凝和再循环反应器内部产生的异戊二烯蒸气。反应器还配备了由冷水致冷的冷却夹套。聚合的热部分地通过使用回流冷凝器系统经内部冷却耗散并部分地通过向冷却夹套传热经外部冷却耗散。

[0121] 用干燥的氮气流充分吹扫反应器,然后通过如下步骤将氮气流用异戊二烯蒸气替换:向反应器中装入136g干燥的异戊二烯单体,加热反应器至65°C,然后从回流冷凝器系统的顶部排出异戊二烯蒸气直至反应器中无液体异戊二烯残留。向回流冷凝器和反应器夹套施加冷却水,并向反应器中装入2500g异戊二烯单体。在单体于32°C下恒温后,通过向反应器中装入预成形催化剂来引发聚合,该预成形催化剂通过以下方式制备:按以下顺序混合7.8g 21.3重量%的1,3-丁二烯/己烷、4.0mL 0.125M 2-乙基己基磷酸钕(NdP)/己烷、5.0mL 1.0M二异丁基氢化铝(DIBAH)/己烷以及9.4ml 0.107M二乙基氯化铝(DEAC)/己烷,并让混合物老化15分钟。开始后22.5分钟,通过用溶解在1820g己烷中的6.0ml异丙醇稀释聚合混合物并将批料滴加到含15g 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚的8L异丙醇中来终止聚合。将凝结的聚合物转鼓干燥。有关聚合物的表征数据,参见表1:。

[0122]

表1: 在用于异戊二烯本体聚合的1,3-丁二烯和异戊二烯中预成形NdP/DIBA/DEAC催化剂的比较。
Nd phg 异戊二烯(mmol) = 0.02。

实例	1	2	3	4	5	6
预成形单体	1,3-丁二烯	异戊二烯	1,3-丁二烯	异戊二烯	1,3-丁二烯	异戊二烯
NdP/DIBA/DEAC	1/10/2	1/12/2	1/8/2	1/10/2	1/6/2	1/8/2
聚合温度 (°C)	90	90	90	90	90	90
聚合时间 (分钟)	22.5	45.0	45.0	70.0	60.0	70.0
转化%	7.8	8.4	4.4	6.0	10.6	7.2
每分钟转化率%	0.346	0.186	0.097	0.086	0.177	0.103
ML ₁₊₄	17.4	15.4	30.1	32.0	41.2	37.7
Mn (X10 ³) (g/mol)	124	99	187	152	230	184
Mw (X10 ³) (g/mol)	573	628	857	879	922	930
Mw/Mn	4.6	6.3	4.6	5.8	4.0	5.1
%顺式	98.2	98.3	98.3	98.3	98.3	98.3
%反式	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
3,4-乙烯基%	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6
1,2-乙烯基%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
聚丁二烯%	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0

[0123] 实例2

[0124] 实例2中使用与实例1中所述相同的工序,不同的是使用了12.8g 21.9重量%的异戊二烯/己烷和6.0mL 1.0M的DIBA/己烷。有关聚合物的表征数据,参见表1。

[0125] 比较实例1和实例2,当在1,3-丁二烯存在下预成形催化剂时,相比于在异戊二烯存在下的情况,本体聚合速率增加。在1,3-丁二烯的存在下通过本体聚合所制备的聚异戊二烯具有更窄的分子量分布同时保持了相同的聚合物微结构。当在1,3-丁二烯的存在下预成形催化剂时,只需要更少的二异丁基氢化铝 (DIBA) 即可实现类似的门尼粘度。比较实例

1和实例4,在每NdP当量相同的DIBAH下,当在丁二烯存在下预成形催化剂时,聚合速率增加。

[0126] 实例3

[0127] 实例3中使用与实例1中所述相同的工序,不同的是使用了4.0mL 1.0M的DIBAH/己烷。有关聚合物的表征数据,参见表1。

[0128] 实例4

[0129] 实例4中使用与实例2中所述相同的工序,不同的是使用了11.4g 21.9重量%的异戊二烯/己烷和5.0mL 1.0M的DIBAH/己烷。有关聚合物的表征数据,参见表1。

[0130] 比较实例3和实例4,当在1,3-丁二烯存在下预成形催化剂时,相比于在异戊二烯存在下的情况,本体聚合速率增加。在1,3-丁二烯的存在下通过本体聚合所制备的聚异戊二烯具有更窄的分子量分布同时保持了相同的聚合物微结构。当在1,3-丁二烯的存在下预成形催化剂时,只需要更少的DIBAH即可实现类似的门尼粘度。比较实例3和实例6,在每NdP当量相同的DIBAH下,当在丁二烯存在下预成形催化剂时,聚合速率增加。

[0131] 实例5

[0132] 实例5中使用与实例1中所述相同的工序,不同的是使用了3.0mL 1.0M的DIBAH/己烷。有关聚合物的表征数据,参见表1。

[0133] 实例6

[0134] 实例6中使用与实例2中所述相同的工序,不同的是使用了11.7g 21.9重量%的异戊二烯/己烷和4.0mL 1.0M的DIBAH/己烷。有关聚合物的表征数据,参见表1。

[0135] 比较实例5和实例6,当在1,3-丁二烯存在下预成形催化剂时,相比于在异戊二烯存在下的情况,本体聚合速率增加。在1,3-丁二烯的存在下通过本体聚合所制备的聚异戊二烯具有更窄的分子量分布同时保持了相同的聚合物微结构。当在1,3-丁二烯的存在下预成形催化剂时,只需要更少的DIBAH即可实现类似的门尼粘度。

[0136] 不脱离本发明的范围和实质的各种变型和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。本发明不应被不当地局限于本文所示的示例性实施例。