



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118176219 A

(43) 申请公布日 2024.06.11

(21) 申请号 202280073244.5

(22) 申请日 2022.12.06

(30) 优先权数据

21212860.7 2021.12.07 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/084576 2022.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/104784 EN 2023.06.15

(71) 申请人 阿朗新科德国有限责任公司

地址 德国多尔马根

(72) 发明人 基利安·尼古劳斯·理查德·维斯特

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

专利代理师 沈敬亭

(51) Int.Cl.

C08C 19/25 (2006.01)

C08F 136/06 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

用不饱和的基于硅氧烷的偶联剂制备的二烯橡胶

(57) 摘要

一种制造聚二烯橡胶的方法,该方法包括(i)聚合至少一种优选地具有4至25个碳原子的脂肪族共轭二烯单体,以产生具有反应性聚合物链端的聚合物,(ii)使这些反应性聚合物链端的至少一些与包含2至20个不饱和硅氧烷单元、优选3至15个单元、更优选3至10个单元的偶联剂反应。还提供了通过该方法获得的聚二烯橡胶、包含该聚二烯橡胶的可固化组合物和包含固化的聚二烯橡胶的组合物。

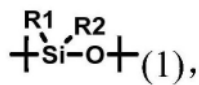
1. 一种制备聚二烯橡胶的方法,该方法包括

(i) 聚合至少一种优选地具有4至25个碳原子的脂肪族共轭二烯单体,以产生具有反应性聚合物链端的聚合物,

(ii) 使这些反应性聚合物链端的至少一些与包含2至20个不饱和硅氧烷单元、优选3至15个单元、更优选3至10个单元的偶联剂反应,其中该偶联剂包含具有至少两个不饱和硅氧烷单元的环状结构,但其中该偶联剂不是多环的。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,该不饱和硅氧烷单元包含至少一个烯基,该烯基优选地选自由以下组成的组:乙烯基(-CH=CH<sub>2</sub>)、烯丙基(-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)、正丁烯基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、异丁烯基(-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>)、正戊烯基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、异戊烯基(-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>或其组合。

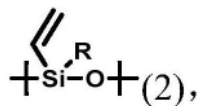
3. 根据权利要求1所述的方法,其中,该偶联剂的该不饱和硅氧烷单元对应于式(1),



其中R1表示烯基,该烯基优选地选自由以下组成的组:乙烯基(-CH=CH<sub>2</sub>)、烯丙基(-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)、正丁烯基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、异丁烯基(-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>)、正戊烯基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、异戊烯基(-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>,并且其中每个R2独立地表示H、OH或有机残基,该有机残基优选地具有1至20个碳原子以及可选地一个或多个选自以下的杂原子:O、N、Si、S及其组合。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,每个R2独立地表示H、OH、具有2至10个碳原子的烯基、具有1至10个碳原子的烷基,其中该烷基或烯基链或二者可以被醚氧原子中断一次或多次、或具有高达10个硅原子的硅氧烷或聚硅氧烷,其中该硅氧烷或聚硅氧烷可选地具有至少一个硅酮原子,该硅酮原子具有至少一个选自以下的脂肪族取代基:烷基或烯基或其组合,并且优选地,至少一个R2是甲基,更优选地所有残基R2是甲基或乙基或其组合。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,该偶联剂的该不饱和硅氧烷单元对应于式(2):

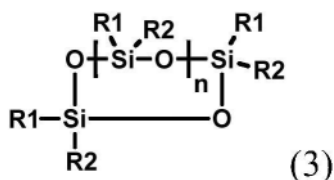


其中每个R独立地表示H、OH或有机残基,该有机残基优选地具有1至20个碳原子以及可选地一个或多个选自以下的杂原子:O、N、Si、S及其组合。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,R表示H、OH、具有2至10个碳原子的烯基、具有1至10个碳原子的烷基,其中该烷基或烯基链或二者可以被醚氧原子中断一次或多次、或具有高达10个硅原子的硅氧烷或聚硅氧烷,其中该硅氧烷或聚硅氧烷可以可选地具有至少一个硅酮原子,该硅酮原子具有至少一个选自以下的脂肪族取代基:烷基或烯基或其组合,并且优选地,至少一个R是甲基,更优选地所有残基R是甲基或乙基或其组合。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,该偶联剂具有包含至少三个不饱和硅氧烷单元的环状结构。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,该偶联剂对应于式(3)



其中n是1至5、优选1至3的整数,并且R1和R2是如权利要求3或4中所定义的,优选地R1是乙烯基并且每个R2独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基、优选地选自甲基。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,该偶联剂具有小于5000g/mol、优选小于2000g/mol的分子量。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,该共轭二烯单体是1,3-丁二烯。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,步骤(i)包括共聚一种或多种可共聚的乙烯基芳香族共聚单体,优选地选自苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯及其组合。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,该方法进一步包括在步骤(ii)之前、之后或期间,使该聚合物与至少一种官能化剂反应以将至少一个官能团引入该聚合物中,其中该官能团除了C和H原子之外具有至少一个选自以下的杂原子:Si、S、N、O及其组合。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,该方法进一步包括以下步骤中的至少一个:终止聚合反应,添加稳定剂和/或油,分离该聚合物,将该聚合物成型为包、颗粒或粉末。

14. 一种聚二烯橡胶,其通过根据前述权利要求中任一项所述的方法获得。

15. 一种可固化组合物,其包含根据权利要求14所述的聚二烯橡胶并且进一步包含至少一种用于固化该聚二烯橡胶的硫化剂,优选地以每100重量份的二烯橡胶0.5至10重量份的量包含该硫化剂。

16. 一种组合物,其包含通过固化根据权利要求15所述的可固化组合物获得的固化的聚二烯橡胶,其中,优选地,该组合物是制品,优选地选自轮胎或轮胎胎面。

## 用不饱和的基于硅氧烷的偶联剂制备的二烯橡胶

### 背景技术

[0001] 二烯橡胶被广泛用作生产轮胎的原材料。偶联剂可以用于改进二烯橡胶加工。偶联剂将橡胶的聚合物链彼此连接起来,形成支链或星形聚合物结构。这导致聚合物的分子量分布更宽,并降低含有它们的化合物的门尼粘度有利于其加工。已知的偶联试剂的实例包括四氯化硅、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、四氯化锡、二丁基二氯化锡、四烷氧基硅烷、乙二醇二缩水甘油醚的衍生物、1,2,4-三(氯甲基)苯。在US2005/0107541A1中,报道了取代的倍半硅氧烷(多环取代的聚硅氧烷)作为偶联剂的用途。然而,需要提供用于偶联二烯橡胶的替代偶联剂。

### 发明内容

[0002] 因此,在一方面,提供了一种制备聚二烯橡胶的方法,该方法包括

[0003] (i) 聚合至少一种脂肪族共轭二烯单体,以产生具有反应性聚合物链端的聚合物,

[0004] (ii) 使这些反应性聚合物链端的至少一些与包含2至20个不饱和硅氧烷单元的偶联剂反应,其中该偶联剂包含具有至少两个不饱和硅氧烷单元的环状结构,但其中该偶联剂不是多环的。

[0005] 在另一个方面,提供了一种聚二烯橡胶,其通过以上方法获得。

[0006] 在另一个方面,提供了一种可固化组合物,其包含聚二烯橡胶并且进一步包含至少一种用于固化该聚二烯橡胶的硫化剂。

[0007] 在又另一个方面,提供了一种组合物,其包含通过固化该可固化的组合物而获得的固化聚二烯橡胶。

### 具体实施方式

[0008] 本披露将在以下详细描述中进一步说明。

[0009] 在以下描述中,可以提及某些标准(ASTM、DIN、ISO等)。如果没用另外说明,则标准以在2020年3月1日生效的版本使用。如果在该日期没有生效的版本,例如因为标准已过期,则参考在离2020年3月1日最近的日期生效的版本。

[0010] 除非另有说明,否则本说明书中引用的所有文献均通过引用并入。

[0011] 在以下描述中,组合物或聚合物的成分的量可以通过“重量百分比”、“wt.%”或“重量%”可互换地表示。除非另有说明,否则术语“重量百分比”、“wt.%”或“重量%”分别基于组合物或聚合物的总重量,其为100%。

[0012] 术语“phr”意指“每一百份橡胶的份数”,即含有一种或多种橡胶的组合物成分基于橡胶的设定为按重量计100%的总量的重量百分比。因此,组合物的总重量通常大于橡胶的量并且可以大于按重量计100%。

[0013] 本披露中确认的范围意指包括和披露在范围的端点之间的所有值及其端点,除非另有说明。

[0014] 术语“包含/包括(comprising)”以开放的、非限制性的含义使用。短语“包含成分A

和B的组合物”意指包括成分A和B,但该组合物也可具有其他成分。与“包含/包括 (comprising)”的使用相反,词语“组成 (consisting)”以狭义的、限制性的含义使用。短语“由成分A和B组成的组合物”意在描述成分A和B的组合物,并且无其他成分。

[0015] 基于硅氧烷的偶联剂

[0016] 根据本披露的偶联剂含有至少2个不饱和硅氧烷单元、优选至少2至20个、更优选3至15个并且最优选4至10个不饱和硅氧烷单元。因此,根据本披露的偶联剂除了-Si-O-单元之外含有至少两个、优选至少三个、更优选至少四个单元,这些单元具有至少一个碳-碳双键、优选乙烯基(-CH=CH<sub>2</sub>基团)。典型地,这些单元连接至Si-O-单元的硅原子上。因此,这些单元在本文中被称为“不饱和硅氧烷单元”或“不饱和-Si-O单元”。偶联剂可以是直链或支链或环状的,但不是多环的。优选地它们是环状的,并且优选地它们具有至少一个环状结构、优选环状硅氧烷结构,即含有至少一个如上所述的不饱和-Si-O-单元的环状结构。优选地,基于硅氧烷的偶联剂是环状的并且具有环状结构,该环状结构具有至少两个不饱和硅氧烷单元、更优选至少三个不饱和硅氧烷单元。

[0017] 根据本披露的偶联剂优选地用于偶联聚二烯橡胶,即将聚合物链彼此连接,优选地产生支链的、例如多臂或星形聚合物结构。可以通过例如通过GPC测量的分子量增加来观察聚合物偶联。偶联度可以通过将偶联聚合物的色谱图与其前体聚合物的色谱图进行比较来确定。偶联后,色谱图中出现高分子量部分。偶联部分的积分与整个分子量分布的积分的比率是偶联度(偶联的聚合物的重量%)。

[0018] 在聚二烯橡胶的生产中使用根据本披露的偶联剂的优点是它们允许微调聚合物结构。当基于硅氧烷的试剂相对于聚合物链以其不饱和单元的摩尔过量使用时,偶联聚合物可以含有未反应的不饱和单元,其来自可能参与交联(硫化)反应的偶联剂。然而,如果不希望聚合物中存在来自偶联剂的不饱和基团,可以通过使用等摩尔或亚摩尔量的偶联剂(基于偶联剂的不饱和单元与聚合物链的摩尔比)来避免或减少它们的存在。在这种情况下,可以预期偶联试剂的所有不饱和单元已经被偶联反应消耗。聚合反应中产生的反应性聚合物链的摩尔量可以假定等于聚合反应中使用的聚合引发剂的摩尔量。

[0019] 根据本披露的偶联剂包含2至20个不饱和硅氧烷单元、优选3至15个不饱和硅氧烷单元、更优选4至10个不饱和硅氧烷单元,这些单元对应于通式(1):



(1)。

[0021] 在式(1)中,每个R1独立地表示烯基,该烯基优选地选自由以下组成的组:乙烯基(-CH=CH<sub>2</sub>)、烯丙基(-CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)、正丙烯基(-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、正丁烯基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、异丁烯基(-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>);正戊烯基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、异戊烯基(-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>),并且每个R2独立地表示H、OH、或有机残基,该有机残基优选地具有1至20个碳原子,并且可选地具有一个或多个选自以下的杂原子:O、S、Si、N及其组合。烃残基可以是未取代或取代的,其中至少一个氢原子已被取代基替代。合适的取代基包括硅氧烷、聚硅氧烷、甲硅烷基、氨基甲硅烷基、氨基硅氧烷、烷基氨基、卤素及其组合。优选地,烃残基是脂肪族的。优选地,烃残基选自优选地具有2至10个碳原子的烯基、优选地具有1至10个碳原子的烷基,其中该烷基或烯基链或二者可以被醚氧原子中断一次或多于一次,或者R2选自具有高达10个硅原子的硅氧烷或聚硅氧烷,其中该硅氧烷或聚硅氧烷可以

可选地具有至少一个硅酮原子,该硅酮原子具有至少一个选自以下的脂肪族取代基:烷基、亚烷基或烯基或其组合。优选地,至少一个R2表示甲基或乙基。优选地所有R2表示甲基或乙基或其组合。

[0022] 在本披露的优选的实施例中,基于硅氧烷的偶联剂含有至少一个、优选至少两个、更优选至少三个对应于通式(2)的单元:



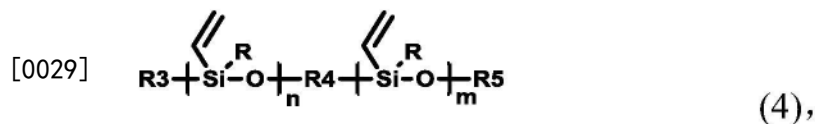
[0024] 其中R对应于具有上式(1)的R2。优选地,R选自具有1至10个碳原子的烷基,并且其可以可选地含有一个或多个氧-醚原子,并且可以是烷氧基或聚烷氧基残基,或者可以可选地含有一个或多个硅烷基团、硅氧烷基团或聚硅氧烷基团,其中聚硅氧烷或硅氧烷基团可以在硅原子上含有1至3个烷基或烯基残基,并且硅原子的最大数目优选地小于10。优选地,R是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、更优选C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基,并且最优选地R是甲基。

[0025] 在本披露的另一个优选的实施例中,不饱和硅氧烷偶联剂是环状的并且对应于式(3)



[0027] 其中n是1、2、3或4,优选地n是1或2,并且每个R1是如式(1)中所描述的,并且优选地至少一个、更优选地所有R1表示乙烯基(-CH=CH<sub>2</sub>)。每个R2是如上式(1)中所描述的。优选地至少一个R2是C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基,并且更优选地至少一个R2是甲基。最优选地所有R2表示甲基。

[0028] 在本披露的一个实施例中,不饱和硅氧烷偶联剂对应于通式(4):



[0030] 其中n是1至20的整数并且m是1至20的整数,并且每个残基R彼此独立地选择并且如以上对于式(2)所描述,并且

[0031] R3是H、OH、具有1至10个碳原子的饱和或不饱和烃、一价硅氧烷、聚硅氧烷或硅烷,或者R3连接至R5以形成环状化合物,并且表示具有1至10个硅原子的二价硅氧烷或聚硅氧烷,并且其中硅原子中的一个或至少一个携带一个或多个具有1至10个碳原子的烷基或烯基残基,或者R3和R5共同形成化学键以形成环状化合物,并且

[0032] R4是选自以下的连接基团:(i)具有1至20个碳原子的脂肪族烃,该脂肪族烃可以可选地含有一个或多个氧醚基团,(ii)一个或多个硅烷或硅氧烷基团或其组合,其中一个或多于一个硅原子可以携带一个或多个具有1至10个碳原子的脂肪族烃基,或(i)和(ii)的组合,并且

[0033] R5是H、OH、具有1至10个碳原子的饱和或不饱和烃、一价硅氧烷、聚硅氧烷或硅烷,或者R5连接至R3以形成环状化合物并且表示具有1至10个硅原子的二价硅氧烷或聚硅氧

烷,并且其中硅原子中的一个或至少一个携带一个或多个具有1至10个碳原子的烷基或烯基残基,或者R5连接至R3以形成环状化合物,并且表示具有1至10个硅原子的二价硅氧烷或聚硅氧烷,并且其中硅原子中的一个或至少一个携带一个或多个具有1至10个碳原子的烷基或烯基残基,或者R3和R5共同形成化学键以形成环状化合物。

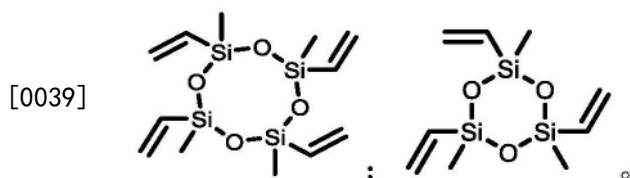
[0034] 优选地,本披露的偶联剂不是多环化合物。多环化合物的实施例对应于式(5):



[0036] 在式(5)中,Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、Rg和Rh彼此相同或不同并且彼此独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烯基、-O-Si-(R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>),其中R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'和R<sub>3</sub>'彼此独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烯基,例如乙烯基,例如R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'和R<sub>3</sub>'中的至少一个包含乙烯基单元,或者所有R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'和R<sub>3</sub>'是乙烯基(-CH=CH<sub>2</sub>)。Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、Rg和Rh中的至少一个、或至少两个、或至少三个包含C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烯基、例如乙烯基(-CH=CH<sub>2</sub>)。在根据式(5)的多环偶联剂的一个实施例中,Ra-Rh中的至少四个是乙烯基或者残基Ra-Rh中的至少一个是-O-Si(乙烯基)<sub>3</sub>。在根据式(5)的化合物的另一个实施例中,所有Ra-Rh是乙烯基。根据式(5)的化合物也被称为多面体低聚倍半硅氧烷或POSS。材料是可商购的或者可以如例如Quirk,Cheng等人在Macromolecules[大分子]2012,45,21,8571-8579中所描述的制备。

[0037] 优选地,根据本披露的偶联剂具有高达并且包括5000g/mol的分子量。优选地偶联剂具有小于2000g/mol的分子量。

[0038] 根据本披露的偶联剂的特别优选的实例包括1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和1,3,5-三乙烯基,1,3,5-三甲基环三硅氧烷:



[0040] 还可以使用一种或多种根据本披露的偶联剂的组合以及一种或多种本披露的偶联剂与一种或多种其他偶联剂的组合。

[0041] 聚合物

[0042] 在本披露的一方面,提供了可以通过以下方法获得的聚合物,该方法包括(i)聚合至少一种共轭二烯单体以产生具有反应性链端的聚合物和(ii)使反应性聚合物链端的至少一些与根据本披露的基于硅氧烷的偶联剂的至少一种反应。共轭二烯单体优选地具有4至25个、更优选4至20个碳原子。

[0043] 聚合物可以是均聚物或共聚物并且包含衍生自至少一种共轭二烯单体的单元。合适的二烯单体包括但不限于1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1-苯基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯、月桂烯、罗勒烯、法呢烯及其组合。优选地聚合物包含衍生自1,3-丁二烯的单元或由衍生自1,3-丁二烯的单元组成。

[0044] 在本披露的一个实施例中,聚合物是通过以下方法获得的共聚物,该方法包括包含至少两种共轭二烯的聚合反应。在本披露的另一个实施例中,聚合物是通过以下方法获得的共聚物,该方法包括聚合至少一种共轭二烯单体和至少一种乙烯基芳香族共聚单体。合适的乙烯基芳香族共聚单体的实例包括但不限于苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘及其组合。苯乙烯是特别优选的。

[0045] 在本披露的一个实施例中,聚合物是丁二烯聚合物并且包括1,3-丁二烯的均聚物和共聚物。优选地,根据本披露的聚合物含有基于聚合物的重量按重量计至少51%、优选按重量计至少60%的衍生自1,3-丁二烯的单元。在本披露的一个实施例中,二烯聚合物含有按重量计至少60%或按重量计至少75%的衍生自1,3-丁二烯的单元。

[0046] 在本披露的一个实施例中,二烯聚合物含有基于聚合物的总重量按重量计0至49%或按重量计0%至40%的衍生自一种或多种共聚单体的单元。

[0047] 在本披露的一个实施例中,二烯聚合物含有按重量计至少60%或按重量计至少70%的衍生自1,3-丁二烯的单元以及按重量计0至40%或按重量计0至30%的衍生自一种或多种共聚单体的单元。

[0048] 在一个实施例中,本披露的二烯聚合物含有按重量计0至20%的衍生自一种或多种除1,3-丁二烯外的共轭二烯的单元。

[0049] 在一个实施例中,根据本披露的二烯聚合物含有按重量计高达49%的衍生自一种或多种乙烯基芳香族共聚单体的单元,优选地按重量计5%至40%的衍生自一种或多种乙烯基芳香族共聚单体的单元。优选地,本披露的二烯聚合物含有基于聚合物的重量按重量计高达49%或按重量计0至40%的衍生自苯乙烯的单元。

[0050] 在一个实施例中,根据本披露的聚合物包含按重量计至少75%或至少95%的衍生自一种或多于一种共轭二烯单体的单元。在一个实施例中,根据本披露的聚合物包含按重量计55%至92%的衍生自一种或多种共轭二烯单体的单元和按重量计5.8%至45%的衍生自乙烯基芳香族共聚单体的单元。

[0051] 合适的可共聚的共聚单体进一步包括一种或多种 $\alpha$ -烯烃,例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯及其组合。

[0052] 在一个实施例中,根据本披露的二烯聚合物含有按重量计0至20%的衍生自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯及其组合的单元。

[0053] 合适的共聚单体还包括但不限于一种或多种其他可共聚合的共聚单体,其引入包括交联位点、分支位点、支链或官能化基团的官能团。在本披露的一个实施例中,二烯聚合物含有按重量计0%至10%或按重量计0%至5%的衍生自一种或多种此类其他共聚单体的单元。

[0054] 可以使用如上所述的相同化学品类型的一种或多种共聚单体的组合以及来自不同化学品类型的一种或多种共聚单体的组合。

[0055] 根据本披露的二烯聚合物可以具有在ML 1+4、100°C下10至200个门尼单位的门尼粘度,例如30至150或35至85个门尼单位。

[0056] 根据本披露的二烯聚合物可以具有10,000g/mol至2,000,000g/mol、或100,000至1,000,000g/mol,例如100,000至400,000g/mol或200,000至300,000g/mol的数均分子量



(Mn)。在本披露的一个实施例中,聚合物具有150kg/mol至320kg/mol的Mn。

[0057] 根据本披露的二烯聚合物可以具有1.03至25,例如1.03至5的分散度(在本文中也称为分子量分布或MWD)。在本披露的一个实施例中,聚合物具有1.03至3.5或1.03至2.0的MWD。MWD是重均分子量(Mw)与数均分子量Mn的比率,即MWD等于Mw/Mn。

[0058] 根据本披露的二烯聚合物是橡胶并且典型地具有小于20°C的玻璃化转变温度。它们可以具有例如-120°C至小于20°C的玻璃化转变温度(Tg)。在本披露的优选的实施例中,聚合物具有0°C至-110°C或-10°C至-80°C的Tg。在本披露的一个实施例中,丁二烯聚合物具有约-50°C至-80°C的玻璃化转变温度。

[0059] 在本披露的一个实施例中,二烯聚合物具有100,000至1,000,000的数均分子量和在ML 1+4、100°C下30至150个单位的门尼粘度和-110°C至0°C的玻璃化转变温度。

[0060] 在一个实施例中,根据本披露的二烯聚合物具有在ML 1+4、100°C下30至150个单位的门尼粘度、100,000至400,000g/摩尔的数均分子量、-110°C至0°C的玻璃化转变温度和1.03至20的分子量分布(MWD)。

[0061] 根据本披露的二烯聚合物可以另外被官能化并且可以含有一个或多个官能团、优选端基,该端基除了C和H原子之外含有至少一个选自以下的杂原子:Si、S、N、O及其组合。此类另外地官能化聚合物是通过以下反应可获得的,该反应包括使反应性聚合物链端与至少一种官能化试剂反应,该官能化试剂除了C和H原子之外含有至少一个选自以下的杂原子:Si、S、N、O及其组合。至少一种官能化试剂可以在使聚合物与偶联剂反应之前、同时或之后、优选之后与聚合物反应。如有需要,可以随后处理官能化反应的反应产物以产生至少一个-OH、-SH或-COOH基团或其组合、或其阴离子形式(选自-O<sup>-</sup>、-S<sup>-</sup>、-COO<sup>-</sup>基团)及其组合。此种处理可以包括进行水解反应,例如通过添加醇或酸,或者包括用至少一种其他官能化试剂进行处理,该官能化试剂与第一官能化试剂反应以产生至少一个-OH、-SH、或-COOH基团或其组合或其阴离子形式,该阴离子形式选自-O<sup>-</sup>、-S<sup>-</sup>、-COO<sup>-</sup>。

#### [0062] 制备聚合物的方法

[0063] 本披露的均聚物或共聚物可以通过本领域已知的方法来制备。可以进行聚合以产生统计聚合物,也称为无规共聚物、嵌段共聚物、梯度共聚物或它们的组合,并且包括如本领域技术人员已知的直链和支链结构。

[0064] 聚合物可以通过包括阴离子聚合或使用一种或多种配位催化剂的催化聚合的方法获得。在此上下文中,配位催化剂包括齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂或单金属催化剂体系。优选的配位催化剂是基于Ni、Co、Ti、Zr、Nd、V、Gd、Cr、Mo、W或Fe的那些。优选地,聚合反应包括阴离子溶液聚合。用于阴离子溶液聚合的引发剂包括有机金属,优选地基于碱金属或碱土金属。实例包括但不限于甲基锂、乙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、戊基锂、正己基锂、环己基锂、辛基锂、癸基锂、2-(6-锂-正己氧基)四氢吡喃、3-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-1-丙基锂、苯基锂、4-丁基苯基锂、1-萘基锂、对甲苯基锂和烯丙基锂化合物,其衍生自叔N-烯丙基胺,如[1-(二甲基氨基)-2-丙烯基]锂、[1-[双(苯基甲基)氨基]-2-丙烯基]锂、[1-(二苯基氨基)-2-丙烯基]锂、[1-(1-吡咯烷基)-2-丙烯基]锂;仲胺的氨基化锂,如吡咯烷锂、哌啶锂、六亚甲基酰亚胺锂、1-甲基咪唑锂、1-甲基哌啶锂、吗啉锂、二环己基酰胺锂、二苄基酰胺锂、二苯基酰胺锂。烯丙基锂化合物和氨基化锂也可以通过使有机锂化合物与相应的叔N-烯丙基胺或与相应的仲胺反应来原位制备。也可以使用二官能和

多官能有机锂化合物,例如1,4-二锂丁烷、哌嗪二锂。优选地使用正丁基锂、仲丁基锂或其组合。引发剂产生阴离子反应性单体,并且聚合通过反应性负碳离子单体与其他单体的反应进行,这产生了反应性负碳离子聚合物链端。在使用一种或多种配位催化剂进行聚合的情况下,反应性链端由催化剂产生。

[0065] 本领域中已知的无规化剂和控制剂可以用于聚合中用来控制聚合物的结构,特别是用来避免聚集或用来增加无规结构。此类试剂包括例如二乙基醚,二正丙基醚,二异丙基醚,二正丁基醚,乙二醇二甲基醚,乙二醇二乙基醚,乙二醇二正丁基醚,乙二醇二叔丁基醚,二乙二醇二甲基醚,二乙二醇二乙基醚,二乙二醇二正丁基醚,二乙二醇二叔丁基醚,2-(2-乙氧基乙氧基)-2-甲基丙烷,三乙二醇二甲基醚,四氢呋喃,乙基四氢糠基醚,己基四氢糠基醚,2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷,二噁烷,三甲胺,三乙胺,N,N,N',N'-四甲基乙二胺,N-甲基吗啉,N-乙基吗啉,1,2-二哌啶基乙烷,1,2-二吡咯烷基乙烷,1,2-二吗啉代乙烷,以及醇、酚、羧酸、磺酸的钾盐和钠盐及它们的组合。在本披露的一个实施例中,聚合物是无规聚合物,并且优选地,在聚合反应中使用至少一种无规化剂。

[0066] 在本披露的一个实施例中,聚合物是无规共聚物。在一个实施例中,聚合物是嵌段聚合物。为了产生嵌段共聚物,该聚合优选地以一种单体开始,并且随后,根据要进行的嵌段的尺寸,添加一种或多种其他(共聚)单体。单体添加的顺序可以根据希望产生的不同单体的嵌段进行调整。在本披露的一个实施例中,此种嵌段在聚合开始或结束时或两者产生。

[0067] 在一个实施例中,聚合在至少一种溶剂的存在下并且优选在溶液中进行。用于溶液聚合的优选溶剂包括惰性非质子溶剂,例如脂肪族烃。具体实例包括但不限于丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷和环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、1,4-二甲基环己烷和它们的组合并且包括它们的异构体。另外的实例包括烯烃(如1-丁烯)或芳香族烃(如苯、甲苯、乙苯、二甲苯、二乙苯或丙苯)、和它们的组合。这些溶剂可以单独使用或作为混合物使用。优选的溶剂包括环己烷、甲基环戊烷和正己烷。如果适当的话,溶剂也可以与极性溶剂混合。

[0068] 聚合可以通过首先引入(共聚)单体和溶剂并且然后通过添加引发剂或催化剂开始聚合来进行。聚合也可以在进料过程中进行,其中通过添加单体和溶剂装填聚合反应器。引发剂或催化剂与单体和溶剂一起引入或添加。可以使用变型,如在反应器中引入溶剂、在添加单体之前添加引发剂或催化剂。聚合可以以连续方式或间歇方式进行。另外的单体和溶剂可以在聚合期间或在聚合结束时添加。

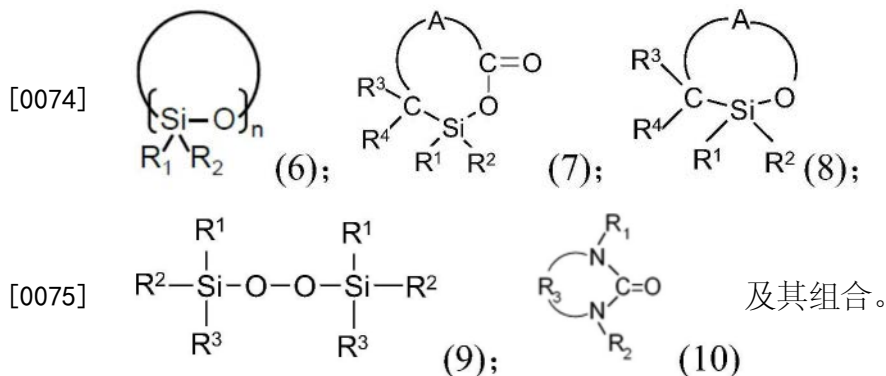
[0069] 聚合可以在常压下或在加压(例如,1至10巴)下或在减压下进行。典型的反应温度包括室温,但根据共聚单体的性质和量,反应温度可以高于或低于室温。典型的范围包括例如在连续绝热过程中从-12°C至140°C,或者在分批过程中从50°C至120°C。

[0070] 聚合反应产生反应性聚合物链端、优选阴离子链端。含有反应性聚合物链端的聚合混合物或溶液与至少一种根据本披露的基于硅氧烷的偶联剂在聚合反应的希望进程下接触,例如当已经达到聚合物的希望转化率或希望分子量范围时。典型地,希望在聚合反应结束时进行偶联反应,例如在已经消耗至少90%或至少95%的单体之后。例如,可以在单体进料停止或中断之前或之后添加偶联剂。偶联剂可以作为纯物质、或作为溶液或分散体添加。尽管不是优选和必要的,但可以另外使用除了根据本披露的不饱和硅氧烷之外的偶联剂。典型地,偶联剂的添加在20°C至130°C、或50°C至130°C的反应温度下进行。

[0071] 使用基于硅氧烷的偶联剂来生产二烯橡胶的另一个优点是通过使用它们获得的聚合物还可以被官能化以生产具有另外官能团(优选端基)的二烯橡胶。因此,根据本披露的方法可以进一步包括以下步骤:使聚合物与至少一种官能化剂反应以将至少一种官能团引入聚合物中,其中该步骤可以在步骤(ii)之前、之后或期间进行。典型地,此类官能化试剂是脂肪族化合物,这些脂肪族化合物除了碳和氢原子之外含有选自Si、O、S和N的杂原子,优选地选自Si和O的杂原子的组合,选自Si、O和S的组合、和Si、O和N的组合、或N和O的组合。典型地,它们直接或通过水解或与另一种官能剂反应或两者产生具有至少一个选自以下的极性基团的聚合物:-OH、-COOH、-SH或其盐及其组合。典型地,官能化剂具有小于5,000克/摩尔或甚至小于2,000克/摩尔的分子量。

[0072] 可以使用如本领域已知的官能化试剂。官能化剂的实例包括但不限于直链或支链烷氧基硅烷以及在US2013/0281605A1、US2013/0338300A1、US2013/0280458A1、US2016/0075809A1、US2016/0083495A1、W02021/009154A1、US 4,894,409和W02021/009156中描述的那些。

[0073] 优选的官能化剂包括直链或支链烷氧基硅烷、直链或支链硅烷,并且试剂选自由以下组成的组:



[0076] 在本披露的一个实施例中,官能化试剂是直链或支链硅烷或硅氧烷。在本披露的另一个实施例中,官能化试剂是环状试剂。在本披露的一个实施例中,官能化试剂是环状的并且具有4元至7元脂肪族环状环、更优选5元或6元脂肪族环状环,其中该环具有至少2个、优选至少3个碳原子和至少一个选自以下的杂原子:N、O、S、Si或其组合。在本披露的另一个实施例中,官能化试剂是环状的并且具有3元至20元环状结构,其中该环具有至少两个、优选至少三个-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)-O-单元,其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>彼此独立地选自H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>饱和烃残基,该残基可选地可以含有一个或多个选自以下的杂原子:O、N、S、Si或其组合。优选地,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>选自甲基、乙基、丙基和丁基。

[0077] 根据式(6)的官能化试剂:

[0078] 根据式(6)的试剂包括基于环硅氧烷的官能化试剂。在式(6)中,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>是相同或不同的并且对应于H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>饱和烃残基,优选甲基、乙基、丙基和丁基,并且其中C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>饱和烃残基可选地含有一个或多个选自以下的杂原子:O、N、S、Si或其组合,并且n是选自3至10、优选4至6的整数。根据式(6)的试剂的具体实例包括但不限于六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷和十二甲基环六硅氧烷,根据式(6)的试剂可以直接或间接(例如经由随后的水解)产生硅烷醇(-Si(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-OH)或硅烷醇化物(-Si(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-O)基团,例如在US2016/0075809A1中所描述的。

[0079] 根据式 (7) 的官能化试剂:

[0080] 根据式 (7) 的试剂包括基于硅杂内酯的官能化试剂。在式 (7) 中,  $R^1$  和  $R^2$  是相同或不同的并且各自选自 H 或具有 1 至 20 个碳原子的残基, 优选地选自烷基、烷氧基、环烷基、环烷氧基、芳基、芳氧基、烷芳基、烷芳氧基、芳烷基、或芳烷氧基;

[0081]  $R^3$ 、 $R^4$  是相同或不同的并且各自选自 H、或具有 1 至 20 个碳原子的残基, 优选地选自烷基、环烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,

[0082] A 是优选地具有 1 至 26 个碳原子的二价有机基团, 并且该有机基团除了氢原子之外可以包含选自以下的杂原子: O、N、S 和 Si。

[0083] 优选地,  $R^1$ 、 $R^2$  是相同或不同的并且选自 H、 $(C_1-C_{24})$ -烷基、 $(C_1-C_{24})$ -烷氧基、 $(C_3-C_{24})$ -环烷基、 $(C_3-C_{24})$ -环烷氧基、 $(C_6-C_{24})$ -芳基、 $(C_6-C_{24})$ -芳氧基、 $(C_6-C_{24})$ -烷芳基、 $(C_6-C_{24})$ -烷芳氧基、 $(C_6-C_{24})$ -芳烷基或  $(C_6-C_{24})$ -芳烷氧基, 该基团可选地可以含有一个或多个选自以下的杂原子: O、N、S 或 Si。

[0084] 优选地,  $R^3$ 、 $R^4$  是相同或不同的并且各自选自 H、 $(C_1-C_{24})$ -烷基、 $(C_3-C_{24})$ -环烷基、 $(C_6-C_{24})$ -芳基、 $(C_6-C_{24})$ -烷芳基或  $(C_6-C_{24})$ -芳烷基, 该基团可选地含有一个或多个选自 O、N、S 或 Si 的杂原子。

[0085] 在本披露的一个实施例中, A 由以下表示:

[0086]  $-X_n-(CY1H)_m-(CY2Y3)_o-(CY1H)_p-$

[0087] 其中

[0088] n 是 1 或 0, m 是 1、2、3 或 4, o 是 0、1 或 2, p 是 0、1 或 2, 优选地 n、m、o 和 p 之和是 2 或 3;

[0089] X 是 O、S、NR, 其中 R 是 H 或 C1-C3 烷基, 或 X 是 N(Si(烷基)<sub>3</sub>), 其中每个“烷基”彼此独立地表示 C1 至 C6 烷基、-氧基烷基或烷氧基;

[0090] Y1 是 H 或 C1-C3 烷基, Y2 是 H 或 C1-C3 烷基, Y3 是 H 或 C1-C3 烷基, 优选地 Y2 和 Y3 中的至少一个是 H。

[0091] A 的具体、非限制性实例包括:

[0092]  $-CH_2-$ ;  $-CH_2CH_2-$ ;  $-CH_2CH_2CH_2-$ ;  $-C(CH_3)-CH_2-$ ;  $-CH_2-C(CH_3)-CH-$ ;  $-CH(CH_3)-C(CH_3)H-$ ;

[0093]  $-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)H-$ ;  $-CH_2-C(CH_3)H-C(CH_3)H-$ ;  $-CH(CH_3)-C(CH_3)H-CH_2-$ ;  $-O-CH_2-$ ;

[0094]  $-O-CH_2CH_2-$ ;  $-O-CH_2CH_2-CH_2-$ ;  $-O-C(CH_3)H-$ ;  $-O-CH_2CH_2-$ ;  $-O-C(CH_3)H-CH_2-$ ;

[0095]  $-O-CH_2-C(CH_3)H-$ ;  $-O-CH_2-C(CH_3)H-CH_2-$ ;  $-O-CH_2CH_2-C(CH_3)H-$ ;  $-O-C(CH_3)H-CH_2-CH_2-$ ;

[0096]  $-S-CH_2-$ ;  $-S-CH_2CH_2-$ ;  $-S-CH_2CH_2-CH_2-$ ;  $-S-C(CH_3)H-$ ;  $-S-CH_2CH_2-$ ;  $-S-C(CH_3)H-CH_2-$ ;

[0097]  $-S-CH_2-C(CH_3)H-$ ;  $-S-CH_2-C(CH_3)H-CH_2-$ ;  $-S-CH_2CH_2-C(CH_3)H-$ ;  $-S-C(CH_3)H-CH_2-CH_2-$ ;

[0098]  $-NH-CH_2-$ ;  $-NH-CH_2CH_2-$ ;  $-NH-CH_2CH_2-CH_2-$ ;  $-NH-C(CH_3)H-CH_2-$ ;  $-NH-CH_2-C(CH_3)H-$ ;

[0099]  $-NH-CH_2-C(CH_3)H-CH_2-$ ;  $-NH-CH_2CH_2-C(CH_3)H-$ ;  $-NH-C(CH_3)H-CH_2-CH_2-$ ;

[0100]  $-N(CH_3)-CH_2-$ ;  $-N(CH_3)-CH_2-$ ;  $-N(CH_3)-CH_2CH_2-$ ;  $-N(CH_3)-CH_2CH_2-CH_2-$ ;

[0101]  $-N(CH_3)-C(CH_3)H-CH_2-$ ;  $-N(CH_3)-CH_2-C(CH_3)H-$ ;  $-N(CH_3)-CH_2-C(CH_3)H-CH_2-$ ;

[0102]  $-N(CH_3)-CH_2CH_2-C(CH_3)H-$ ;  $-N(CH_3)-C(CH_3)H-CH_2-CH_2-$ ;

- [0103]  $N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{CH}_2^-$ ;  $-N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ;  $N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ;  
 [0104]  $-N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}^-$ ;  $-N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ;  $-N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2^-$ ;  
 [0105]  $-N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}^-$ ;  $-N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2^-$ ;  
 [0106]  $-N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}^-$ ;  $-N(\text{Si}(\text{烷基})_3)-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$ 。

[0107] 根据式(7)的试剂的实例包括:

[0108] 2,2-二甲基-1-氧杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2,4-三甲基-1-氧杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2,5-三甲基-1-氧杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2,4,5-四甲基-1-氧杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2-二乙基-1-氧杂-2-硅杂环己烷-8-酮、2,2-二乙氧基-1-氧杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2-二甲基-1,4-二氧杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2,5-三甲基-1,4-二氧杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2,3,3-四甲基-1,4-二氧杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2-二甲基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2-二乙基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2-二苯基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2-甲基-2-乙基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2,5-三甲基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2-二甲基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2,4-三甲基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,4-二甲基-2-苯基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2-二甲基-4-三甲基甲硅烷基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷-8-酮、2,2-二乙氧基-4-甲基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷-6-酮、2,2,4,4-四甲基-1-氧杂-2,4-二硅杂环己烷-8-酮、3,4-二氢-3,3-二甲基-1H-2,3-苯并氧杂硅-1-酮、2,2-二甲基-1-氧杂-2-硅杂环戊烷-5-酮、2,2,3-三甲基-1-氧杂-2-硅杂环戊烯-5-酮、2,2-二甲基-4-苯基-1-氧杂-2-硅杂环戊烷-5-酮、2,24(叔丁基)-1-氧杂-2-硅杂环戊烷-5-酮、2-甲基-2-(2-丙烯-1-基)-1-氧杂-2-硅杂环戊烷-5-酮、1,1-二甲基-2,1-苯并氧杂硅氧烷-3(1H)-酮、2,2-二甲基-1-氧杂-2-硅杂环庚烷-7-酮。

[0109] 根据式(7)的试剂描述于例如US2016/0075809A1中,特别是在[0034]-[0042]中。单独使用此种试剂或通过将其添加至另一种官能化试剂(例如根据式(6)的试剂)中可以产生硅羧酸根基团,例如根据以下通式的基团

[0110]  $-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{A}-\text{COO}^-$ 。

[0111] 根据式(8)的官能化试剂:

[0112] 根据式(8)的试剂包括氧杂-硅杂环烷烃。在式(8)中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和A与对于式(7)所描述的不同。

[0113] 根据式(8)的具体试剂的实例包括:

[0114] 2,2-二甲基-1-氧杂-2-硅杂环己烷、2,2-二乙基-1-氧杂-2-硅杂环己烷、

[0115] 2,2-二丙基-1-氧杂-2-硅杂环己烷、2-甲基-2-苯基-1-氧杂-2-硅杂环己烷、2,2-二苯基-1-氧杂-2-硅杂环己烷、2,2,5,5-四甲基-1-氧杂-2-硅杂环己烷、

[0116] 2,2,3-三甲基-1-氧杂-2-硅杂环己烷、2,2-二甲基-1-氧杂-2-硅杂环戊烷、2,2,4-三甲基-1-氧杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二甲基-1,4-二氧杂-2-硅杂环己烷、2,2,5,5-四甲基-1,4-二氧杂-2,5-二硅杂环己烷、2,2,4-三甲基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷、苯并-2,2-二甲基-1,4-二氧杂-2-硅杂环己烷、

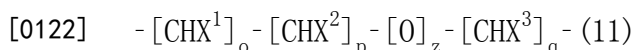
[0117] 苯并-2,2,4-三甲基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷。根据式(8)的试剂描述于例如US2013/0281605A1中。使用根据式(8)的试剂可以产生对应于式 $-\text{S}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{A}-\text{OH}$ 的甲醇基团。

[0118] 根据式(9)的官能化试剂:

[0119] 根据式(9)的试剂包括双(三烷基甲硅烷基)过氧化物。 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 可以是相同或不同的并且选自直链或支链或环状烷基,其可选地可以包含选自以下的杂原子:O、N、S和Si及其组合。优选地,它们选自C1-C10直链烷基并且优选地它们都是相同的。优选地 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 中的至少一个是甲基并且更优选地所有都是甲基。

[0120] 根据式(10)的官能化试剂:

[0121] 根据式(10)的试剂包括环脌。在式(10)中, $R_3$ 表示具有1至20个碳原子的二价的、饱和或不饱和的、直链或支链的(优选地脂肪族的)烃基,该烃基除了C和H之外可以含有一个或多个杂原子,该一个或多个杂原子优选地彼此独立地选自O、N、S或Si。优选地 $R_3$ 对应于通式(11):



[0123] 其中z是1或0,o、p和q独立地选自0、1和2,其前提是o、p和q中的至少一个不是0。 $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 独立地选自H和具有从1至12个碳原子的直链或支链烷基、烷基芳基和芳基以及选自氨基烷基(N-R)基团,其中R是具有从1至12个碳原子的直链或支链或环状的烷基或烷基芳基残基,并且 $X^1$ 和 $X^2$ 可以表示在其之间形成碳-碳键以在碳链中提供不饱和度的化学键。o、p、q、 $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 选择为使得碳原子总数不超过20。

[0124] 在本披露的一个实施例中, $R_3$ 选自取代的亚烷基,例如选自对应于式(11)的取代的亚烷基,其中 $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 中的至少一个不是H。

[0125] 在本披露的一个实施例中, $R_3$ 选自未取代亚烷基,例如选自对应于式(11)的未取代亚烷基,其中所有 $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 是H。在优选的实施例中, $R_3$ 对应于 $-(CH_2)_n-$ ,其中n是1至5、优选1至3、更优选1或2的整数。

[0126] 在本披露的一个实施例中, $R_3$ 选自不饱和的取代或未取代的亚烷基,并且例如对应于式(IIa),其中 $X^1$ 和 $X^2$ 一起形成碳-碳键。不饱和亚烷基的具体实例包括但不限于 $-CH=CH-$ 或 $-CH_2-CH=CH-$ 。

[0127] 在式(10)中, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同并且表示具有1至20个碳原子的饱和或不饱和的烃基,并且其中该烃基除了C和H原子之外可以含有一个或多个杂原子,该一个或多个杂原子优选地选自由以下组成的组:O、N、S和Si。例如, $R_1$ 和 $R_2$ 可以是相同或不同的并且选自 $-(C_1-C_{20})$ -烷基、 $-(C_3-C_{20})$ -环烷基、 $-(C_6-C_{20})$ -芳基、 $-(C_6-C_{20})$ -烷芳基或 $-(C_6-C_{20})$ -芳烷基,其可以含有一个或多个杂原子,该一个或多个杂原子优选地独立地选自O、N、S或Si。优选地, $R_1$ 、 $R_2$ 彼此独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、具有每个烷基具有1至4个碳原子的烷基的三烷基甲硅烷基、苯基和独立地被一个、两个或三个甲基、乙基、丙基、和/或丁基残基取代的苯基。

[0128] 根据式(10)的试剂的优选的具体实例包括但不限于:1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-苯基-2-咪唑啉酮、1,3-二苯基-2-咪唑啉酮、1,3,4-三甲基-2-咪唑啉酮、1,3-双(三甲基甲硅烷基)-2-咪唑啉酮、1,3-二氢-1,3-二甲基-2H-咪唑-2-酮、四氢-1,3-二甲基-2(1H)-嘧啶酮、四氢-1-甲基-3-苯基-2(1H)-嘧啶酮、四氢-1,3,5-三甲基-2(1H)-嘧啶酮、四氢-3,5-二甲基-4H-1,3,5-噁二嗪-4-酮、四氢-1,3,5-三甲基-1,3,5-三嗪-2(1H)-酮、六氢-1,3-二甲基-2H-1,3-二氮杂环庚-2-酮。特别优选的实例是1,3-二甲基-2-咪唑啉酮,也称为DMI,即 $R_3$ 是 $-CH_2-CH_2-$ 和/或 $R_1$ 和 $R_2$ 二者都是 $-CH_3$ 。

[0129] 根据式(10)的试剂描述于例如US 4,894,409和国际专利申请W02021/009154和W02021/009156中。

[0130] 上述官能化试剂可以与聚合物的反应性链端反应并且因此在本文中也称为“ $\omega$ -官能化试剂”。代替或除了添加 $\omega$ -官能化试剂,可以在聚合开始时添加“ $\alpha$ -官能化剂”,例如作为官能化引发剂。这典型地产生 $\alpha$ -官能化聚合物,即在链起始处具有极性基团的聚合物。 $\alpha$ -官能化试剂的实例描述于EP 2847264 A1和EP 2847242 A1中。

[0131] 在聚合反应没有通过与偶联试剂的反应、或通过与以上所述的一种或多种 $\omega$ -官能化剂的可选反应而终止的情况下,则聚合反应可以例如通过淬灭来终止。可以使用本领域中已知的淬灭剂。用于终止聚合的典型淬灭剂包括醇,例如辛醇。

[0132] 可以如本领域已知的对聚合物进行后处理和分离。可以将如空间位阻酚、芳香胺、亚磷酸盐、硫醚等本领域中已知的抗氧化剂添加到反应混合物中。优选地,它们在后处理本披露的聚合物之前或期间添加。用于二烯橡胶的填充油如TDAE(经处理的馏出物芳香族提取物)、MES(轻度提取物溶剂化物)、RAE(残余芳香族提取物)、TRAE(经处理的残余芳香族提取物)、环烷油和重环烷油可以在后处理之前或期间添加至反应混合物中以提供充油橡胶。溶剂可以通过常规方法从反应混合物中去除,这些常规方法包括蒸馏、用蒸汽汽提或通过施加真空或减压,必要时在高温下。典型地,使溶剂再循环。聚合物屑粒可以在磨机上进一步干燥或在磨机上加工(例如加工成片材)、或压制(例如压制成捆包)。

#### [0133] 橡胶配混物

[0134] 根据本披露的聚合物可以用于生产橡胶配混物。橡胶配混物可以通过包括将至少一种根据本披露的聚合物与至少一种填料混合的方法来制备。橡胶配混物可以是可硫化的并且进一步包含一种或多于一种固化剂。固化剂能够交联(固化)二烯聚合物并且本文中也称为“交联剂”或“硫化剂”。合适的固化剂包括但不限于硫、基于硫的化合物、以及有机或无机过氧化物。

[0135] 在本披露一个优选的实施例中,固化剂包括硫。代替单一固化剂,可以使用一种或多种固化剂的组合,或者可以使用一种或多种固化剂与一种或多种固化促进剂或固化催化剂的组合。用作硫供体的含硫化合物的实例包括但不限于硫、硫卤化物、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)、以及四硫化双五亚甲基秋兰姆(DPTT)。固化促进剂的实例包括但不限于:胺衍生物、胍衍生物、醛胺缩合产物、噻唑、秋兰姆硫化物、二硫代氨基甲酸盐和硫代磷酸盐。

[0136] 在本披露另一个实施例中,固化剂包括过氧化物。作为硫化剂使用的过氧化物的实例包括但不限于:二叔丁基过氧化物、二-(叔丁基-过氧基-三甲基-环己烷)、二-(叔丁基-过氧基-异丙基-)苯、二氯-苯甲酰基过氧化物、二枯基过氧化物、叔丁基-枯基-过氧化物、二甲基-二(叔丁基-过氧基)己烷和二甲基-二(叔丁基-过氧基)己炔和丁基-二(叔丁基-过氧基)戊酸酯。根据需要,可以将亚磺酰胺型、胍型、或秋兰姆型的硫化促进剂与硫化剂一起使用。

[0137] 如果添加,则硫化剂典型地以每100重量份橡胶从0.5至10重量份、优选地从1至6重量份的量存在。

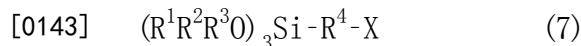
[0138] 橡胶配混物适用于制造轮胎或轮胎的部件,如胎侧或轮胎胎面。轮胎或轮胎部件典型地将含有硫化形式的橡胶配混物。

[0139] 可以使用常规填料。常规的填料包括二氧化硅和基于碳的填料,例如炭黑。填料可以单独使用或以混合物使用。在特别优选的形式中,橡胶组合物含有二氧化硅填料和炭黑的混合物。二氧化硅填料与炭黑的重量比可以是0.01:1至50:1、优选地0.05:1至20:1。

[0140] 优选地,填料包括含二氧化硅的颗粒,其优选地具有从5至1,000、优选地从20至400m<sup>2</sup>/g的BET表面积(氮气吸附)。此类填料可以例如通过从硅酸盐的溶液沉淀或通过卤化硅的火焰水解来获得。含有二氧化硅的填料颗粒可以具有10至400nm的粒度。含二氧化硅的填料还可以含有Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr或Ti的氧化物。氧化硅基填料的其他实例包括优选地具有20至400m<sup>2</sup>/g的BET表面积和10nm至400nm的初级粒径的硅酸铝、碱土金属硅酸盐如硅酸镁或硅酸钙,

[0141] 天然硅酸盐如高岭土和其他天然存在的硅酸盐,包括粘土(层状二氧化硅)。填料的另外的实例包括基于玻璃颗粒的填料,像玻璃珠、微球、玻璃纤维和玻璃纤维产品(垫、线)。

[0142] 可以将极性填料,如含二氧化硅的填料,改性以使它们更加疏水。合适的改性剂包括硅烷或基于硅烷的化合物。此类改性剂的典型实例包括但不限于对应于通式(7)的化合物:



[0144] 其中,每个R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>彼此独立地是烷基,优选R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>都是甲基或都是乙基,R<sup>4</sup>是具有1至20个碳原子的脂肪族或芳香族连接基团并且X是含硫官能团并且选自-SH、-SCN、-C(=O)S或多硫醚基团。

[0145] 在制造橡胶配混物时,代替或除了已经如上所述改性的二氧化硅,此类改性还可以原位发生,例如在配混期间或在制造轮胎或其部件的过程中,例如通过添加改性剂、优选硅烷或基于硅烷的改性剂,例如包括根据式(7)的那些改性剂。

[0146] 基于除了氧化硅之外的金属氧化物的填料包括但不限于氧化锌、氧化钙、氧化镁、氧化铝以及它们的组合。其他填料包括金属碳酸盐,如碳酸镁、碳酸钙、碳酸锌以及它们的组合;金属氢氧化物,例如氢氧化铝、氢氧化镁以及它们的组合;具有从3至8个碳原子的 $\alpha$ - $\beta$ -不饱和脂肪酸和丙烯酸或甲基丙烯酸的盐,包括丙烯酸锌、二丙烯酸锌、甲基丙烯酸锌、二甲基丙烯酸锌以及它们的混合物。

[0147] 在本披露的另一实施例中,橡胶配混物含有一种或多种基于碳的填料,例如一种或多种炭黑。炭黑可以例如通过灯黑方法、炉黑方法或气黑方法生产。优选地,炭黑具有20至200m<sup>2</sup>/g的BET表面积(氮气吸附)。合适的实例包括但不限于SAF、ISAF、HAF、FEF和GPF黑。

[0148] 合适的填料的其他实例包括碳-二氧化硅双相填料、木质素或木质素基材料、淀粉或淀粉基材料以及它们的组合。

[0149] 在优选的实施例中,填料包含一种或多种氧化硅、炭黑或它们的组合。

[0150] 填料的典型量包括每100份橡胶从5至200份,例如对于100重量份的橡胶从10至150重量份、或从10至95重量份。

[0151] 橡胶配混物可以进一步含有除了根据本披露的二烯橡胶之外的一种或多种另外的橡胶以及一种或多于一种橡胶添加剂。另外的橡胶包括例如天然橡胶和合成橡胶。如果存在,基于组合物中橡胶的总量,它们可以以范围从0.5重量%至95重量%、优选地范围从10重量%至80重量%的量使用。合适的合成橡胶的实例包括BR(聚丁二烯)、丙烯酸烷基酯



共聚物、IR (聚异戊二烯)、E-SBR (通过乳液聚合生产的苯乙烯-丁二烯共聚物)、S-SBR (通过溶液聚合生产的苯乙烯-丁二烯共聚物)、IIR (异丁烯-异戊二烯共聚物)、NBR (丁二烯-丙烯腈共聚物)、HNBR (部分氢化或完全氢化的NBR橡胶)、EPDM (乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、和它们的混合物。用于制造汽车轮胎的特别关注的是天然橡胶、具有高于-60°C的玻璃化转变温度的E-SBR和S-SBR、使用基于Ni、Co、Ti或Nd的催化剂生产的具有高顺式含量(>90%)的聚丁二烯橡胶、具有高达80%的乙烯基含量的聚丁二烯橡胶、和它们的混合物。

[0152] 橡胶化合物还可以包含一种或多种橡胶添加剂。橡胶添加剂是可以改善橡胶组合物的加工特性、用来交联橡胶组合物、改善由橡胶生产的硫化产品的物理特性、改善橡胶与填料之间的相互作用或用来将橡胶结合到填料的成分。橡胶助剂包括但不限于反应促进剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、臭氧稳定剂、加工助剂、增塑剂、增粘剂、发泡剂、染料、颜料、蜡、填充剂、有机酸、硅烷、缓凝剂、金属氧化物、填充油(如DAE(馏出物芳香族提取物)、TDAE(经处理的馏出物芳香族提取物)、MES(轻度提取物溶剂化物)、RAE(残余芳香族提取物)、TRAE(经处理的残余芳香族提取物)、环烷烃油和重环烷烃油)以及活化剂。

[0153] 基于组合物中100重量份的总橡胶,橡胶添加剂的总量可以在1至300重量份、优选地5至150重量份的范围内。

[0154] 橡胶组合物可以用用于制造和加工(可硫化的)橡胶配混物的常规加工设备来制备,并且包括辊、捏合机、密炼机或混合挤出机。橡胶组合物可以在单阶段或多阶段过程中生产,优选地在2至3个混合阶段中生产。交联剂(例如硫)、以及促进剂可以在单独的混合阶段中添加,例如在辊上添加,优选在30°C至90°C范围内的温度。交联剂(例如硫)、以及促进剂优选地在最终混合阶段中添加。

[0155] 应用

[0156] 根据本披露的橡胶组合物可以用于生产橡胶硫化产品,特别是用于生产轮胎,尤其是轮胎胎面。

[0157] 橡胶硫化产品可以通过提供根据本披露的可硫化组合物并使其经历至少一种固化反应来获得。可硫化的和/或硫化的橡胶组合物可以在固化反应之前、期间或之后进行成型。成型可以通过包括模塑、挤出及其组合的工艺步骤来进行。

[0158] 本文中提供的(可硫化的)橡胶组合物还适用于制造模制品,例如适用于制造电缆鞘、软管、传动带、输送带、辊衬、鞋底、密封环和阻尼元件。

[0159] 本披露的另一个方面涉及含有通过硫化根据本披露的可硫化橡胶组合物获得的硫化橡胶组合物的模制品,特别是轮胎部件,例如轮胎胎面或完整轮胎。

[0160] 提供以下实例以进一步说明本披露,但不旨在将本披露限制于在这些实例中阐述的实施例。

[0161] 实例

[0162] 方法

[0163] 使用凝胶渗透色谱法(GPC)在35°C下确定聚合物的数均分子量 $M_n$ 、重均分子量、分散性 $D = M_w/M_n$ (在本文中也称为分子量分布或MWD)和偶联度(THF作为溶剂和聚苯乙烯校准)。

[0164] 门尼粘度是根据DIN ISO 289-1(2018)在100°C下在测量条件ML(1+4)下测量的。门尼应力松弛(MSR)是根据ASTM D 1646-00通过相同测量方法确定的。

[0165] 根据DIN53513-1990在来自德国阿尔登市Gabo-Testanlagen有限责任公司(Gabo-Testanlagen GmbH, Ahlden, Germany)的Eplexor 500N上,在10Hz下,在1K/min的加热速率下在-100°C至+100°C的温度范围内确定硫化配混物的动态特性(样品:具有 $l*w*t=60\text{mm}*10\text{mm}*2\text{mm}$ 的条;样品支架之间的自由长度为30mm)。可以以该方式确定以下特性: $\tan\delta$  (60°C),即在60°C下的损耗因子( $E''/E'$ );和 $\tan\delta$  (0°C),即在0°C下的损耗因子( $E''/E'$ )。 $\tan\delta$  (60°C)是在操作条件下来自轮胎的滞后损耗的测量值。随着 $\tan\delta$  (60°C)降低,轮胎的滚动阻力降低。 $\tan\delta$  (0°C)是材料湿抓地力的量度。随着 $\tan\delta$  (0°C)增加,湿抓地力增加。

[0166] 根据DIN53513-1990测定弹性特性。使用弹性体测试系统(MTS Systems GmbH, 831弹性体测试系统)。在剪切方向上没有静态预应变,并且在柱状样品(每个 $20\times 6\text{mm}$  2个样品,预压缩至5mm厚度)在0附近振荡,并且在从0.1%至40%的应变范围内10Hz的测量频率的双剪切模式下进行测量。该方法用于获得以下特性:

[0167]  $G'$  (0.5%):在0.5%振幅扫描下的动态模量, $G'$  (15%):在15%振幅扫描下的动态模量, $G'$  (0.5%) -  $G'$  (15%):在0.5%相对于15%振幅扫描下的动态模量的差值, $\tan\delta$  (最大值):在60°C下整个测量范围的最大损耗因子( $G''/G'$ )。

[0168]  $G'$  (0.5%) -  $G'$  (15%)的差值是混合物的佩恩效应的指示。该值越低,填料在混合物中的分布越好,橡胶-填料相互作用越好。 $\tan\delta$  (最大值)是在操作条件下轮胎的滞后损耗的另一量度。随着 $\tan\delta$  (最大值)降低,轮胎的滚动阻力降低。

[0169] 根据DIN 53512在60°C下确定回弹性。

[0170] 聚合物

[0171] 实例1(对比)

[0172] 向20L惰性反应器中装填8500g己烷、1500g 1,3-丁二烯和10mmol正丁基锂(作为在己烷中23wt.%溶液)并且在70°C下搅拌45min。将聚合物溶液用10mmol正辛醇淬灭,用4.5g Irganox® 1520 (2,4-双(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚)稳定,在乙醇中沉淀并且在65°C的真空烘箱中干燥。

[0173] 该参考实例示出了生产二烯聚合物的一般程序。一种或多种共轭二烯与一种或多种乙烯基芳香族单体(包括苯乙烯)的共聚物可以以相同的方式制备。

[0174] 实例1A(对比)

[0175] 向20L惰性反应器中装填8500g己烷、1500g 1,3-丁二烯和16mmol正丁基锂(作为在己烷中23wt.%溶液)并且在70°C下搅拌45min。添加2.56mmol  $\text{SiCl}_4$ 并且搅拌30min。将聚合物溶液用16mmol正辛醇淬灭,用7.5g Irganox® 1520 (2,4-双(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚)稳定。通过蒸汽汽提去除溶剂并且将聚合物在65°C的真空烘箱中干燥。测得门尼粘度(ML(1+4)@100°C)为83MU。

[0176] 实例2(对比)

[0177] 向20L惰性反应器中装填8500g己烷、1500g 1,3-丁二烯和14.25mmol正丁基锂(作为在己烷中23wt.%溶液)并且在70°C下搅拌45min。将7.125mmol 2,2-双(2-四氢呋喃基)-丙烷添加至活性聚合物溶液中并且搅拌5min。添加1.924mmol  $\text{SiCl}_4$ 并搅拌5min。添加8.55mmol八甲基环四硅氧烷并且搅拌15min。添加8.55mmol 2,2-二甲基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮。将聚合物溶液反应混合物继续搅拌20min并且用14.25mmol正辛醇淬

灭并且用7.5g Irganox® 1520 (2,4-双(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚)稳定。添加2phr硬脂酸并且通过蒸汽汽提去除溶剂。将聚合物在65°C的真空烘箱中干燥。

[0178] 实例3

[0179] 重复实例1,除了使用16mmol的n-BuLi并且在将反应搅拌45min之后,将8mmol的1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷添加至聚合物溶液中并且将聚合物溶液再搅拌20min。

[0180] 实例4

[0181] 向20L惰性反应器中装填8500g己烷、1500g 1,3-丁二烯和16mmol正丁基锂(作为在己烷中23wt.%溶液)并且在70°C下搅拌45min。添加8mmol 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷并且搅拌20min。添加8mmol的2,2-二甲基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮并且将反应混合物再搅拌20min。将聚合物溶液用16mmol正辛醇淬灭并且用7.5g Irganox® 1520 (2,4-双(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚)稳定。通过蒸汽汽提去除溶剂并且将聚合物在65°C的真空烘箱中干燥。

[0182] 实例5

[0183] 向20L惰性反应器中装填8500g己烷、1500g 1,3-丁二烯和15.7mmol正丁基锂(作为在己烷中23wt.%溶液)并且在70°C下搅拌45min。将15.7mmol的1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷添加至聚合物溶液中并且将溶液搅拌20min。添加15.7mmol 2,2,4-三甲基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷并且将反应混合物再搅拌20min。将聚合物溶液用16mmol正辛醇淬灭并且用7.5g Irganox® 1520 (2,4-双(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚)稳定。如实例1中所述对聚合物进行分离并干燥。

[0184] 实例6

[0185] 向20L惰性反应器中装填8500g己烷、1500g 1,3-丁二烯和14.25mmol正丁基锂(作为在己烷中23wt.%溶液)并且在70°C下搅拌60min。将7.125mmol 2,2-双(2-四氢呋喃基)-丙烷添加至活性聚合物溶液中并且搅拌5min。添加14.25mmol 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷并且搅拌15min。添加14.25mmol 2,2-二甲基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮并且将反应混合物再搅拌20min。将聚合物溶液用14.25mmol正辛醇淬灭并且用7.5g Irganox® 1520 (2,4-双(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚)稳定。添加2phr硬脂酸,然后通过蒸汽汽提去除溶剂并且将聚合物在65°C的真空烘箱中干燥。

[0186] 实例7(未要求保护)

[0187] 向20L惰性反应器中装填8500g己烷、1500g 1,3-丁二烯和15mmol正丁基锂(作为在己烷中23wt.%溶液)并且在70°C下搅拌60min。将7.5mmol 2,2-双(2-四氢呋喃基)-丙烷添加至活性聚合物溶液中并且将反应混合物搅拌5min。添加0.525mmol八乙烯基八倍半硅氧烷(POSS-八乙烯基取代的,来自西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich))并且将反应混合物搅拌5min。添加11mmol八甲基环四硅氧烷并且搅拌15min。添加11mmol 2,2-二甲基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮并且将聚合物溶液再搅拌20min。将聚合物溶液用15mmol正辛醇淬灭,用7.5g Irganox® 1520 (2,4-双(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚)稳定。如实例6中所述进行后处理。

[0188] 实例8

[0189] 向20L惰性反应器中装填8500g己烷、1500g 1,3-丁二烯和14.25mmol正丁基锂(作为在己烷中23wt.%溶液)并且在70°C下搅拌60min。将7.125mmol 2,2-双(2-四氢呋喃基)-丙烷添加至活性聚合物溶液中并且搅拌5min。添加1.14mmol 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷并且搅拌5min。添加10.83mmol八甲基环四硅氧烷并且搅拌15min。添加10.83mmol 2,2-二甲基-1-氧杂-4-硫杂-2-硅杂环己烷-6-酮并且将反应混合物再搅拌20min。将聚合物溶液用14.25mmol正辛醇淬灭并且用7.5g Irganox® 1520(2,4-双(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚)稳定。添加2phr硬脂酸,然后通过蒸汽汽提去除溶剂并且将聚合物在65°C的真空烘箱中干燥。

[0190] 表1:实例1至8中获得的聚合物的表征

	实例 (对比)		实例					
	1	2	3	4	5	6	7	8
$M_n / \text{kg mol}^{-1}$	361	389	406	396	337	299	384	319
[0191] $D$	1.17	1.51	1.44	1.49	1.46	1.48	1.88	1.56
偶联度 / %	-	56	80	80	64	55	53	43
$MLI+4@100$ °C / MU	62	69	82	82	56	56	62	43

[0192] $MSR$	1.293	0.673	0.635	0.692	0.761	0.816	0.694	0.723
--------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

[0193] 实例3至8证明了根据本披露的不饱和硅氧烷可以用于制备偶联聚合物。这些聚合物是偶联的,如通过偶联度和低MSR值证明的。用根据本披露的不饱和硅氧烷制备的聚合物还可以与如实例4至8所示的不同的官能化试剂反应。

[0194] 配混物研究

[0195] 已知用极性官能团进行官能化的二烯橡胶可以改善填料在轮胎配混物中的分散。在轮胎配混物中,橡胶和填料是主要的组分并且填料在橡胶基质中更好的分散最终可以导致改善的轮胎特性。含有官能化二烯橡胶的橡胶配混物典型地比其未官能化的对应物更难加工。发现用根据本披露的不饱和的基于硅氧烷的偶联剂获得的聚合物还可以用于制造轮胎部件,并且甚至可以产生具有改善的填料相互作用的化合物。

[0196] 实例9-16

[0197] 使用表2中示出的混合方案用表3中示出的成分在1.5L捏和机中制备包含实例1、1A、2、3、6、7和8中获得的二烯橡胶的橡胶组合物(实例9-16)。将所得组合物在160°C下硫化30min。硫化产品的特性总结在表3和3A中。

[0198] 表2:混合方案。

[0199]	<b>步骤 1:</b> 在 1.5 L 捏合机中混合	0 s	添加聚合物
		30 s	添加 2/3 二氧化硅、2/3 硅烷、稳定剂、硬脂酸
		90 s	添加 1/3 二氧化硅、1/3 硅烷、油、CB
		150 s	添加 ZnO
		210 s	加热至 150°C 并且保持 3 min
	<b>步骤 2:</b> 研磨	3 × r/l 横切和折叠, 3 × 端辊 (4 mm)	
	<b>步骤 3:</b> 储存	24 h	
	<b>步骤 4:</b> 在 1.5 L 捏合机中混合	加热至 150°C 并且在该温度下保持 3 min	
	<b>步骤 5:</b> 研磨	3 × r/l 横切和折叠 (4 mm)	
[0200]		硫磺, 促进剂 3 × r/l 横切和折叠, 5 × 端辊 (4 mm)	

[0201] 表3:配混物配方和测试结果

[0202]

	对比 实例 9	对比实 例 10	实例 11	实例 12**	实例 13
实例 1 的聚合物	38				
实例 2 的聚合物		38			
实例 6 的聚合物			38		
实例 7 的聚合物				38	
实例 8 的聚合物					38
非官能化苯乙烯-丁二烯聚 合物(来自阿朗新科德国有 限责任公司 (ARLANXEO Deutschland GmbH)的 VSL 4526-2HM)	85.25	85.25	85.25	85.25	85.25
ULTRASIL 7000 GR (二氧化 硅)	90	90	90	90	90
N375 (炭黑)	5	5	5	5	5
VIVATEC 500	7.75	7.75	7.75	7.75	7.75
AFLUX 37	3	3	3	3	3
VULKANOX 4020/LG	2	2	2	2	2
VULKANOX HS/LG	2	2	2	2	2
ANTILUX 654	2	2	2	2	2
SI 69	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
SULPHUR 90/95	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
RHENOGRAN ZnO-80	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
EDENEOR C 18 98-100	1	1	1	1	1
RHENOGRAN DPG-80	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
RHENOGRAN TBBS-80	2	2	2	2	2

[0203]	配混物门尼粘度*	100	113	121	114	120
	在 60°C 下的回弹*	100	104	111	106	107
	tan δ 最大值 (MTS 振幅扫描, 1 Hz, 60°C) *	100	106	110	112	109
	G' (0.5%) -G' (15%) *	100	130	143	160	151
	在 0°C 下的 tan δ (Eplexor, 10 Hz) *	100	94	99	101	94
	在 60°C 下的 tan δ (Eplexor, 10 Hz) *	100	105	108	107	108

[0204] \*表3中的测试结果示出为相对于参考实例9(用参考聚合物1制备)获得的值的指数值。更高的指数值意指相应的特性比参考实例有所改善。配混物门尼粘度、tanδ最大值和在60°C下的tanδ的指数值计算为:[(参考实例9获得的值)/(实例的值)]×100。在60°C下的回弹和在0°C下的tanδ的指数值计算为[(实例的值)/(参考实例9获得的值)]×100。\*\*=未要求保护;EX=实例,CEX=对比实例。

[0205] 结果示出,与参考聚合物1和2(对比实例9和10)相比,用根据本发明的不饱和硅氧烷获得的聚合物(实例11-13)具有改善的配混物门尼粘度,这指示加工性更好。与参考聚合物相比,实例11至13具有优异的填料分散性,如由改善的佩恩效应指数(更低的[G'(0.5%)-G'(15%)])和改善的滚动阻力指标(在60°C下的回弹、tanδ最大值和在60°C下的tanδ)所指示的。湿抓地力性能(在0°C下的tanδ)与参考聚合物相似。

[0206] 表3a:用实例1A(对比实例14)和实例3(实例15)的聚合物制成的配混物的配混特性。表3A中的测试结果显示为如以上对于表3所解释的指数值。

		对比实例 14	实例 15
[0207]	配混物门尼粘度	100	100
	在 60°C 下的回弹	100	102
	tan δ 最大值 (MTS 振幅扫描, 1 Hz, 60°C)	100	114
	G' (0.5%) - G' (15%)	100	114
[0208]	在 0°C 下的 tan δ (Eplexor, 10 Hz)	100	100
	在 60°C 下的 tan δ (Eplexor, 10 Hz)	100	108

[0209] 结果示出,与已知的偶联剂SiCl<sub>4</sub>相比,用根据本披露的硅氧烷偶联剂改性的聚合

物的特性得到改善。

[0210] 实例16(对比)

[0211] 向无水分且氮气吹扫的反应器中装入己烷、丁二烯、苯乙烯和22.9mmol DTHFP。在添加BuLi之后,将反应混合物加热至33°C并且聚合70min(T最大值72.8°C)。添加八甲基环四硅氧烷和四氯硅烷并且在70°C下反应10min。添加2,2-二甲基-[1,4,2]氧杂硫杂硅烷-6-酮反应30min。然后将反应终止并且用IRGANOX 1520稳定。通过蒸汽汽提分离聚合物并且在减压下在60°C下干燥。

[0212] 实例17

[0213] 向无水分且氮气吹扫的20L反应器中装入8500g己烷、165g苯乙烯、1335g丁二烯和2.39mmol DTHFP。将反应混合物加热至47.5°C,并且通过添加14mmol BuLi引发绝热聚合并且反应60min(T最大值70°C)。此后,添加3.5mmol 1,3,5,7-四乙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷并且在70°C下反应10min。在下一步骤中,添加14mmol 2,2-二甲基-[1,4,2]氧杂硫杂硅烷-6-酮并且在70°C下反应10min。通过添加14mmol 1-辛醇终止反应并且用Irganox 1520稳定。通过对聚合物水泥进行蒸汽汽提并且在减压下在60°C下干燥而获得聚合物。

[0214] 表4:实例16和17中获得的聚合物的特征。

	$M_n / \text{kg mol}^{-1}$	PDI	MV	Tg/°C	苯乙烯 /%wt
[0215] 实例 16 (对比)	341	1.6	92	-59	11
实例 17	370	1.6	78	-60	11

[0216]  $MV = ML1+4@100^\circ\text{C}/MU$ ;  $PDI = M_w/M_n$

[0217] 除了使用100phr的偶联聚合物并且没有VSL 4526-2HM之外,按照如表3中所述的成分和量制备配混物。根据上述方案制备配混物。

[0218] 表5:配混物的特性

	实例 16 (对比)	实例 17
[0219] 配混物门尼粘度	97	67
在 60°C 下的回弹	59	62
tan $\delta$ 最大值 (MTS 振幅扫描, 1 Hz, 60°C)	0.176	0.164
G' (0.5%) - G' (15%)	2.08	1.77
在 0°C 下的 tan $\delta$ (Eplexor, 10 Hz)	0.162	0.177
在 60°C 下的 tan $\delta$ (Eplexor, 10 Hz)	0.098	0.087



[0220] 表5中示出的结果证明了用根据本披露的偶联剂进行偶联还改善了苯乙烯-丁二烯共聚物的特性：门尼粘度和 $G'$  (0.5%) -  $G'$  (15%) 值的降低指示更容易加工以及橡胶-填料相互作用得到改善 (佩恩效应)。滚动阻力指标也有所改善 (在60°C下回弹增加且 $\tan\delta$ 降低)。在0°C下 $\tan\delta$ 的增加指示湿抓地特性得到改善。