



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101688048 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 200880021960. 9

(22) 申请日 2008. 06. 19

(30) 优先权数据

0704734 2007. 06. 28 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 12. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/057816 2008. 06. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/000752 FR 2008. 12. 31

(73) 专利权人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 P · 罗伯特 F · 巴博坦

J-M · 法夫罗 P · 沙博什

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08L 53/02 (2006. 01)

C08G 81/02 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1128971 A, 1996. 08. 14, 全文.

US 6518369 B2, 2003. 02. 11, 说明书第 2 栏第 8 行至第 6 栏第 3 行.

K. Van Butsele ET AL. Synthesis of Novel Amphiphilic and pH-Sensitive ABC Miktoarm Star Terpolymers. 《MACROMOLECULES》. 2006, 第 39 卷 (第 17 期), 5652-5656.

审查员 张旭

权利要求书 1 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

具有聚醚嵌段的二烯共聚物、增强橡胶组合物和轮胎的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及在一步中制备二烯嵌段共聚物的方法, 其中, 这些嵌段中的至少一个由数均分子量大约为 100 至 5000 克 / 摩尔的聚醚组成, 这些嵌段中的至少另一个由二烯弹性体组成。根据本发明的方法能够使得聚醚高度接枝至聚合物链。本发明还涉及特别旨在制造轮胎的增强橡胶组合物, 所述组合物包括意图与增强填料相互作用的嵌段共聚物。根据本发明的橡胶组合物在硫化态具有改进的滞后性能, 同时, 在非硫化态保持了令人满意的加工性能。

1. 一种制备嵌段共聚物的方法,其中所述嵌段中的至少一个由二烯弹性体组成,所述嵌段中的至少另一个由聚醚组成,其特征在于,该方法包括使得活性二烯弹性体与选自如下的官能化剂反应的步骤:二乙二醇缩水甘油甲基醚、三乙二醇缩水甘油甲基醚、四乙二醇缩水甘油甲基醚、聚乙二醇缩水甘油甲基醚、聚丙二醇单缩水甘油单丁基醚、二乙二醇二缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、三乙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、四乙二醇二缩水甘油醚、四丙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述官能化剂为聚乙二醇二缩水甘油醚。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在使得活性二烯弹性体与所述官能化剂反应的步骤之前,该方法包括在单官能有机金属引发剂的存在下通过至少一种二烯单体的阴离子聚合制备活性聚合物的步骤。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,该方法还包括偶联和/或星形支化和/或与不同于权利要求1中所述官能化剂的补充官能化步骤。

5. 通过权利要求1至4中任一项所述的方法获得的二烯嵌段共聚物,其中所述嵌段中的至少一个由二烯弹性体组成,所述嵌段中的至少另一个由聚醚组成。

6. 根据权利要求5所述的二烯嵌段共聚物,其特征在于,所述共聚物包括三个嵌段,由聚醚构成的嵌段位于由二烯弹性体组成的两个嵌段之间的聚合物链的中间。

7. 根据权利要求5或6所述的二烯嵌段共聚物,其特征在于,所述二烯弹性体为苯乙烯/丁二烯共聚物。

8. 用于制备充气轮胎的增强橡胶组合物,其基于根据权利要求1至4中任一项所述的方法获得的并意在与增强填料相互作用的至少一种二烯嵌段共聚物。

9. 根据权利要求8所述的橡胶组合物,其特征在于,所述组合物主要包括增强无机填料作为增强填料。

10. 根据权利要求9所述的橡胶组合物,其特征在于所述增强填料由增强无机填料组成。

11. 根据权利要求9或10所述的橡胶组合物,其特征在于所述增强无机填料为二氧化硅。

12. 根据权利要求8或9所述的橡胶组合物,其特征在于所述增强填料包括炭黑。

13. 根据权利要求8或9所述的橡胶组合物,其特征在于,所述组合物包括与所述二烯嵌段共聚物形成共混物的如下组分:选自天然橡胶、合成二烯弹性体或者不同于二烯弹性体的合成弹性体中的至少一种聚合物,所述合成二烯弹性体被偶联和/或星形支化和/或通过不同于权利要求1中所述官能化剂部分或全部官能化。

14. 一种轮胎,其特征在于,所述轮胎在其至少一种组分中引入根据权利要求8所述的橡胶组合物。

15. 用于根据权利要求14所述的轮胎的胎面,其特征在于,所述胎面包括根据权利要求8所述的橡胶组合物。

具有聚醚嵌段的二烯共聚物、增强橡胶组合物和轮胎的制备方法

[0001] 本发明涉及包括至少一种聚醚嵌段的二烯嵌段共聚物的制备方法。该共聚物使得包含它的增强橡胶组合物在硫化态具有改进的滞后性,且在未硫化态具有有利的加工性能。本发明还涉及引入这样的组合物的轮胎。

[0002] 由于节约燃料和保护环境的需要已经变成优先事项,因此需要制备具有良好机械性能和尽可能低的滞后性能的混合物,从而能够利用它们的橡胶组合物形式用于制备各种半成品,可将所述半成品引入充气轮胎的组成中,例如底胎面、侧壁、胎面,以获得具有降低滚动阻力的轮胎。

[0003] 混合物滞后性的降低,但是同时保持混合物的加工性是必须实现的长期目标。

[0004] 为了获得滞后性降低的目标,已经测试了大量溶液。特别地,可以提及的是,通过官能化剂、偶联剂或星形支化剂的方式在聚合结束时二烯聚合物和共聚物结构的改性,从而获得由此改性的聚合物与填料(无论是炭黑或增强无机填料)间良好的相互作用。

[0005] 在包含增强无机填料的混合物的范围内,已经建议使用官能化二烯聚合物,特别是由烷氧基硅烷衍生物官能化的聚合物取代之前使用的非官能化聚合物。

[0006] 为举例说明涉及增强无机填料的该现有技术,例如可以提及的是美国专利 US-A-5 066 721,其描述了与二氧化硅形成混合物的包含用具有至少一种非水解烷氧基残余物的烷氧基硅烷官能化的二烯聚合物的橡胶组合物。

[0007] 用于通过烷氧基硅烷衍生物官能化的这些反应的一个缺点在于后续必须进行汽提操作以除去聚合溶剂。

[0008] 实际上,通常,实验表明获得的官能化聚合物在该汽提操作的过程中在宏观结构上发生变化,这导致它们性能的严重降解,除非将它们限制在使用属于受限一族的烷氧基硅烷作为官能化剂,例如在前述文献 US-A-5 066 721 中所描述的。

[0009] 这就是为什么已经对其他官能化反应进行研究从而为了获得这样的橡胶组合物的原因。

[0010] 例如,可以提及的是本申请人的专利 EP 0 778 311 B1,其中公开了将在链端带有硅烷醇官能团或具有硅烷醇端的聚硅氧烷嵌段的二烯聚合物引入包括主要为二氧化硅作为增强填料的橡胶组合物中。例如,使用由环状聚硅氧烷,例如六甲基环三硅氧烷组成的官能化剂。获得的官能化聚合物可以从反应介质中分离开来,导致它们通过溶剂的抽汽形成,而它们的宏观结构以及它们的物理性能并不改变。

[0011] 有可能成立的是,这些聚合物使得橡胶在交联态特别地具有相比于基于非官能化二烯聚合物的那些对照混合物改进的滞后性能和增强性能,这些性能至少类似于基于包含烷氧基硅烷官能团的二烯聚合物的那些组合物。

[0012] 但是,包含与二氧化硅或用二氧化硅表面改性的炭黑偶联的活性硅烷醇官能团的这些聚合物,虽然使得引入它们的橡胶组合物具有改进的滞后性和增强性能,但是通常导致未交联混合物的加工性相比于未官能化的“对照”聚合物受到损害。

[0013] 因此,寻求降低滞后性的其他方法以使得混合物具有更好的加工性。

[0014] 本申请人的专利 EP1 127 909 B1 公开了在链端具有聚醚嵌段的共聚物的制备方法,及其在硫化橡胶组合物中的用途。该共聚物旨在与增强无机填料相互作用以降低混合物的滞后性。制备该共聚物的方法包括通过如下三步接枝聚醚嵌段的复合方法:通过环状有机硅氧烷官能化活性聚合物链端,如此官能化的活性聚合物与二烷基二卤硅烷反应,接着在二甲基氨基吡啶的存在下该 Si-X(X 为卤素)官能化的聚合物与聚乙二醇反应。看来包含共聚物的橡胶组合物的滞后性能相比于包含非官能弹性体的组合物得以显著改进,同时相比于包含在链端用硅烷醇官能团官能化的弹性体的组合物具有改进的加工性。

[0015] 专利 US 6,518,369 提出了一种包含具有聚醚嵌段的二烯共聚物的增强橡胶组合物,以及制备所述共聚物的方法。所用方案在于使得二烯弹性体的活性链与特定的聚醚反应。虽然提出聚醚至在溶液中制得的聚合物链的接枝度有所改进,但该接枝度对于本专利所述的方法仍是不足的。聚醚嵌段的接枝效率是嵌段共聚物与增强橡胶组合物中的增强填料相互作用好坏的决定因素,因此也是该组合物机械性能的决定因素。

[0016] 因此本发明的目的是克服该状况。特别地,一个目的是提出改性二烯聚合物的简单制备,与包含该改性二烯聚合物的橡胶组合物的增强填料令人满意地相互作用,从而改进所述组合物的机械性能。

[0017] 实现该目的在于本申请人恰好发现了一种简化的制备二烯嵌段共聚物的方法,其中至少一个嵌段为聚醚,这使得聚合物链有可能出乎意料地获得高度接枝的聚醚嵌段。根据本发明的方法制得的共聚物能用在增强橡胶组合物中,特别是用于制备充气轮胎,从而与增强填料相互作用。该共聚物使得有可能显著降低包含它的橡胶组合物在交联态的滞后程度,优化该组合物在非交联态的加工性。

[0018] 特别地,以包含未官能化或用硅烷醇在链端官能化的二烯弹性体的“对照”橡胶组合物的滞后性作为参考,包含根据本发明的嵌段共聚物的橡胶组合物的特征在于,其滞后性相比于这些“对照”组合物的滞后性下降更多,而且相比于基于在链端官能化的二烯聚合物的“对照”橡胶组合物具有改进的加工性。

[0019] 因此,本发明的一个目的是在一步中制备二烯嵌段共聚物的方法,其中所述嵌段中的至少一个由聚醚组成,所述嵌段中的至少另一个由二烯弹性体组成。

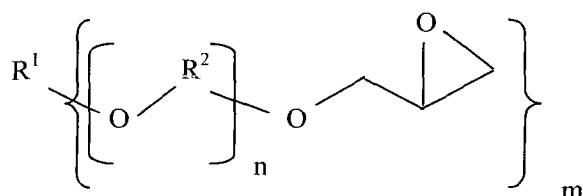
[0020] 本发明的又一目的是能够根据本发明的方法直接获得的二烯嵌段共聚物,其中所述嵌段中的至少一个由聚醚组成,所述嵌段中的至少另一个由二烯弹性体组成。

[0021] 本发明的另一目的为包含该二烯嵌段共聚物的橡胶组合物。

[0022] 本发明的一个目的还在于引入了这样的组合物的轮胎。

[0023] 根据本发明所述的有可能制备二烯嵌段共聚物(其中所述嵌段中的至少一个由聚醚组成,所述嵌段中的至少另一个由二烯弹性体组成)的方法在于使得由活性二烯弹性体组成的第一反应物与由通式 I 的官能化剂组成的第二反应物反应,所述通式 I 的官能化剂具有数均分子量大约为 100 至 5000 克/摩尔,优选 150 至 3000 克/摩尔,更优选 300 至 2000 克/摩尔的官能聚醚嵌段:

[0024]



[0025] 通式 I

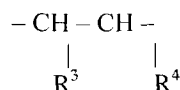
[0026] 其中：

[0027] R^1 代表 m 价的 $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ 烷基, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ 芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ 芳烷基烃基衍生物, 优选 R^1 代表 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或烯基, 更优选 R^1 为

[0028] $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

[0029] R^2 代表 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 亚烷基, 特别是如下基团,

[0030]



[0031] 其中 R^3 和 R^4 各自独立地为氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基, 优选 R^2 为亚乙基或亚丙基, 更优选为亚乙基;

[0032] n 为 1 以上的数, 优选为 120 以下, 更优选为从 2 至 60 的整数; 以及

[0033] m 为 1 至 4, 优选 1 或 2 的整数, 更优选 m 等于 2, 使得制备的二烯嵌段共聚物的聚醚嵌段位于由二烯弹性体组成的两个嵌段之间的链的中间。

[0034] 在对应于通式 I 的官能剂中, 可以提及的是例如, 二乙二醇缩水甘油甲基醚 (CAS 号 [71712-93-1]), 三乙二醇缩水甘油甲基醚 (CAS 号 [73692-54-3]), 四乙二醇缩水甘油甲基醚 (CAS 号 [73692-52-1]), 聚乙二醇缩水甘油甲基醚 (CAS 号 [40349-67-5]), 聚丙二醇单缩水甘油单丁基醚 (CAS 号 [62412-80-0]), 二乙二醇二缩水甘油醚 (CAS 号 [4206-61-5]), 二丙二醇二缩水甘油醚 (CAS 号 [41638-13-5]), 三乙二醇二缩水甘油醚 (CAS 号 [1954-28-5]), 三丙二醇二缩水甘油醚 (CAS 号 [74925-61-4]), 四乙二醇二缩水甘油醚 (CAS 号 [17626-93-6]), 四丙二醇二缩水甘油醚 (CAS 号 [41550-23-6]), 聚乙二醇二缩水甘油醚 (CAS 号 [26403-72-5]), 聚丙二醇二缩水甘油醚 (CAS 号 [26142-30-3]), 优选合适的是聚乙二醇缩水甘油甲基醚 (CAS 号 [40349-67-5]) 和聚乙二醇二缩水甘油醚 (CAS 号 [26403-72-5])。

[0035] 二烯弹性体嵌段可以是无规、序列或微序列。该嵌段可具有合适的微观结构, 该微观结构随聚合反应特定的操作条件而变, 例如存在或不存在极性和 / 或无规化剂以及所用极性和 / 或无规化剂的量。

[0036] 术语“二烯弹性体”应理解为是指通过具有 4 至 12 个碳原子的共轭二烯单体的聚合获得的任何均聚物, 或者通过一种或多种共轭二烯相互间或与一种或多种具有 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚而获得的任何共聚物。在共聚物的情况下, 这些二烯弹性体包含 20 重量%至 99 重量%的二烯单元, 以及 1 重量%至 80 重量%的乙烯基芳族单元。

[0037] 可用于本发明的方法中的合适的共轭二烯特别地为 1,3-丁二烯, 2-甲基-1,3-丁二烯, 2,3-二 (C_1 至 C_5 烷基)-1,3-丁二烯, 例如 2,3-二甲基-1,3-丁二烯, 2,3-二乙基-1,3-丁二烯, 2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯或 2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯, 苯基-1,3-丁二烯, 1,3-戊二烯, 2,4-己二烯等。

[0038] 合适的乙烯基芳族化合物特别地为苯乙烯,邻-、间-或对-甲基苯乙烯,“乙烯基甲苯”商用混合物,对-(叔丁基)苯乙烯,甲氧基苯乙烯,乙烯基均三甲基苯,二乙烯基苯,乙烯基萘等。

[0039] 优选地,对于该二烯嵌段,合适的是在溶液中制得的聚丁二烯,丁二烯-苯乙烯共聚物和丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物,以及聚异戊二烯。有利地,所述二烯嵌段为在溶液中制得的丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0040] 特别合适的是聚丁二烯,特别是具有的1,2-单元含量(摩尔%)为4%至80%的那些或具有顺式-1,4-含量(摩尔%)为80%以上的那些,聚异戊二烯,丁二烯-苯乙烯共聚物,特别是 T_g (根据ASTM D3418测得的玻璃化转变温度)为0℃至-70℃,更具体地为-10℃至-60℃,苯乙烯含量为5重量%至60重量%,更具体地为20重量%至50重量%,丁二烯部分的1,2-键含量(摩尔%)为4%至75%,反式-1,4-键含量(摩尔%)为10%至80%的那些,丁二烯-异戊二烯共聚物,特别是具有的异戊二烯含量为5重量%至90重量%,且 T_g 为-40℃至-80℃的那些,异戊二烯-苯乙烯共聚物,特别是具有的苯乙烯含量为5重量%至50重量%且 T_g 为-25℃至-50℃的那些。在丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物的情况下,特别合适的是那些具有的苯乙烯含量为5重量%至50重量%,更特别地为10重量%至40重量%,异戊二烯含量为15重量%至60重量%,更特别地为20重量%至50重量%,丁二烯含量为5重量%至50重量%,更特别地为20重量%至40重量%,丁二烯部分的1,2-单元的含量(摩尔%)为4%至85%,丁二烯部分的反式-1,4-单元的含量(摩尔%)为6%至80%,异戊二烯部分的1,2-单元加上3,4-单元的含量(摩尔%)为5%至70%,异戊二烯部分的反式-1,4-单元的含量(摩尔%)为10%至50%,更通常地为具有的 T_g 为-20℃至-70℃的任何丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

[0041] 组成第一反应物的活性弹性体可以利用单官能或多官能有机金属引发剂通过阴离子路径,以本身公知的方式获得。但是,优选使用包括碱土金属(例如锂)的引发剂。合适的有机锂引发剂特别地为包含一个或多个碳-锂键的那些。代表性的化合物为脂族有机锂化合物,例如乙基锂、正丁基锂($n\text{-BuLi}$)、异丁基锂、聚亚甲基二锂,例如1,4-丁基二锂等。特别优选的是单官能有机锂引发剂以获得具有至少三个嵌段的共聚物,聚醚嵌段位于在由二烯弹性体组成的至少两个嵌段之间的聚合物链的中间。氨基锂也是优选的引发剂。氨基锂由无环的或环状仲胺获得,在后者的情况下,吡咯烷和环六亚甲基亚胺是高度优选的;借助与溶剂化剂(例如在专利FR 2 250 774中所述的醚)的共同使用,所述胺可溶于烃类溶剂。

[0042] 以本身公知的方式,优选在例如为脂族或脂环族烃(例如戊烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷或甲基环己烷)或者芳族烃(例如苯、甲苯或二甲苯)的惰性溶剂的存在下进行聚合。

[0043] 可以使用数种极性剂,包括THF型的非螯合极性剂和至少在两个原子上具有至少一个非键电子对的螯合极性剂,例如四氢化糠基乙醚或四甲基乙二胺型。

[0044] 可连续或分批进行聚合。通常,聚合在20℃至120℃,优选在30℃至90℃附近的温度下进行。

[0045] 在该聚合步骤的最后获得的活性二烯弹性体的官能化反应,可在-20℃至100℃的温度下通过向活性聚合物链中加入通式I的官能化剂(反之亦然)发生。该反应当然可

利用对应于通式 I 的一种或多种官能化剂进行。

[0046] 混合可以通过任何合适的方式进行,特别地利用本领域技术人员公知的任何具有搅拌的静态类型混合器和/或任何完全搅拌型动态混合器。后者确定活性二烯聚合物与官能化剂之间的反应时间。例如,该时间可以为 10 秒至 2 小时。

[0047] 根据一个变体,本发明的方法可以另外地包括本领域技术人员公知的官能化,偶联和/或星形支化的步骤,其使用不同于通式 I 的官能化剂的化合物,例如包含元素周期表 IV 族的原子(例如,特别是锡基衍生物)的偶联和/或星形支化剂。

[0048] 应该注意的是,二烯弹性体的这种另外的改性可有利地进行以调节本发明的嵌段共聚物的冷流。

[0049] 本发明的另一目的是能够利用上述制备方法获得或直接获得的二烯嵌段共聚物,所述嵌段中的至少一个由二烯弹性体组成,所述嵌段中的至少另一个由聚醚组成。嵌段共聚物具有的特征为具有高度接枝的聚醚嵌段。

[0050] 优选地,在活性弹性体官能化结束时聚醚嵌段的接枝度为至少 65%。

[0051] 根据本发明的一个变体,二烯嵌段共聚物为包括至少三个嵌段的共聚物,至少一个聚醚嵌段位于两个二烯弹性体嵌段之间的链的中间。优选地,根据该变体,根据本发明的共聚物由三个嵌段组成,聚醚嵌段位于两个二烯弹性体嵌段之间。

[0052] 本发明的另一目的为基于至少一个如上所述旨在与增强填料相互作用的二烯嵌段共聚物的增强橡胶组合物。

[0053] 根据本发明接枝至弹性体链的聚醚嵌段的量能够使得与增强填料更好的相互作用,因此能够使得包含本发明的嵌段共聚物的增强组合物具有改进的机械性能,特别是滞后性能。

[0054] 术语“基于”在本申请中应该理解是指包括所用的各种组分的混合物和/或反应产物的组合物,这些组分中的一些能够或意图在组合物的各个制备阶段,特别是在其硫化过程中一起反应,至少部分反应。

[0055] 根据本发明的橡胶组合物通过混合获得,利用所述二烯嵌段共聚物一方面与增强填料,另一方面与合适的添加剂的热机械加工,以获得硫化的橡胶组合物。

[0056] 根据为获得本发明的组合物的具体实施方案的变体,使用所述嵌段共聚物与根据本发明的另一嵌段共聚物和/或与常规用于充气轮胎的一种或多种弹性体的共混物,所述一种或多种弹性体选自天然橡胶、合成二烯弹性体,不同于二烯弹性体的合成弹性体,或者甚至是不同于弹性体的聚合物,所述合成二烯弹性体任选地被偶联和/或星形支化和/或用不同于在如上所述的本发明的制备方法中使用的且由通式 I 代表的官能化剂部分或全部官能化。

[0057] 应该注意的是,当所述常规弹性体或根据本发明的组合物中的弹性体的比例较低时,根据本发明的橡胶组合物在性能上的改进甚至更高。有利地,当合适时,该常规弹性体或这些常规弹性体在根据本发明的组合物中的存在量为 1 至 80 重量份/100 重量份二烯嵌段共聚物,所述二烯嵌段共聚物能够利用如上所述的本发明的制备方法获得。

[0058] 根据本发明所述的橡胶组合物的增强填料包含至少一种增强无机填料。

[0059] 在本专利申请中,“增强无机填料”以公知的方式理解是指无机或矿物填料,而不论其颜色和其来源(天然或合成),又相对于炭黑(在本说明书的上下文中被视为有机填

料)称作“白色”填料或有时称为“透明”填料甚至是“非黑”填料,该无机填料能够仅以自身,而无需除中间偶联剂外的其他方式增强旨在制造轮胎的橡胶组合物,换句话说,能够以其增强作用取代常规的轮胎级炭黑填料。这样的填料通常公知的特征在于在其表面存在羟基(-OH),因此需要使用偶联剂或体系以在弹性体与填料之间提供稳定的键合。

[0060] 有利地,所述增强无机填料全部或至少主要为二氧化硅(SiO_2)。所用二氧化硅可以为本领域技术人员公知的任何增强二氧化硅,特别是 BET 比表面积和 CTAB 比表面积均为 450 平方米/克以下的任何沉淀二氧化硅或热解二氧化硅,优选即使是高度分散的沉淀二氧化硅。

[0061] 在本文中, BET 比表面积根据在“The Journal of the American Chemical Society”,第 60 卷,第 309 页,1938 年 2 月中描述的 Brunauer-Emmet-Teller 法,并对应于标准 AFNOR-NFT-45007(1987 年 11 月)以公知的方式确定,CTAB 比表面积为根据相同标准 AFNOR-NFT-45007(1987 年 11 月)确定的外表面积。

[0062] 高度分散的二氧化硅应理解为是指在薄切片上通过电子或光学显微镜以已经的方式可观察到的具有非常高解附聚体和弹性体基体中分散能力的任何二氧化硅。可以提及的这种优选的高度分散二氧化硅的非限制性的例子为获自 Akzo 的二氧化硅 Perkasil KS 430,获自 Degussa 的二氧化硅 BV 3380,获自 Rhodia 的二氧化硅 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP,获自 PPG 的二氧化硅 Hi-Sil 2000 和 Hi-Sil EZ 150G,获自 Huber 的二氧化硅 Zeopol 8715、8755 或 8745,如中请 W0 03/016387 中所述,或者处理的沉淀二氧化硅,例如在专利 EP-A-735088 的文献中所述的用铝“掺杂”的二氧化硅。

[0063] 增强无机填料存在的物理状态并不重要,无论是以粉末、微珠、颗粒或珠粒形式。当然,增强无机填料也理解为是指不同增强无机填料,特别是如上所述的高度分散二氧化硅的混合物。还适合用作增强无机填料的是高度分散的氧化铝(Al_2O_3),其具有 30 至 400 平方米/克,更优选 60 至 250 平方米/克 BET 表面积,和至多为 500 纳米,更优选至多为 200 纳米的平均粒径,如欧洲专利 EP A 810 258 的文件中所述。可以特别提及的作为这样的增强氧化铝的非限制性例子为氧化铝“Baikalox A125”或“CR125”(Baikowski),“APA-100RDX”(Condea),“氧化铝 C”(Degussa)或者“AKP-G015”(Sumitomo Chemicals)。氢氧化铝也是合适的,例如在专利 W0 A 99/28376 的文件中描述的那些。

[0064] 应该注意的是除了上述增强无机填料、有机填料(例如炭黑)外,根据本发明的橡胶组合物的增强填料也可包含混合物。但是,优选的是,增强无机填料在增强填料中的存在重量分数为 50%以上,且可达到 100%。

[0065] 合适的炭黑为所有的炭黑,特别是常规用于轮胎,尤其用于轮胎胎面的 HAF、ISAF 和 SAF 型炭黑。可以提及的这样的炭黑的非限制性例子为炭黑 N115、N134、N234、N339、N347 和 N375。合适的非增强惰性填料为粘土、膨润土、滑石、白垩或高岭土的颗粒。

[0066] 作为不同于炭黑的有机填料的例子,可以提及的是官能化聚(乙烯基芳族)有机填料,如申请 W0-A-2006/069792 和 W0-A-2006/069793 中所述。

[0067] 例如,炭黑/二氧化硅共混物或者用二氧化硅部分或完全覆盖的炭黑适合构成增强填料。还适合的增强有机填料包括至少部分被无机层(例如被二氧化硅)覆盖的炭黑,对于该部分要求使用偶联剂从而建立与弹性体的连接,例如(并非隐含限制地)由 Cabot 以名称“CRX 2000”销售的填料以及在专利 W0-A-96/37547 的文献中描述的填料。

[0068] 在增强填料仅包括增强无机填料和炭黑的情况下,炭黑在所述增强填料中的重量分数优选为小于或者等于 30%。

[0069] 但是,实验表明,当组合物包含的增强填料包含较大重量分数(即 70%以上)的增强无机填料时,根据本发明的组合物的上述性能进一步得以改进。实验还表明当所述组合物仅包含增强无机填料,例如二氧化硅作为增强填料时,所述性能是最优的。后者的情况因此构成了根据本发明的橡胶组合物的优选的例子。

[0070] 优选地,增强无机填料在本发明组合物中的存在量为 20 至 200phr[phr:重量份/每 100 份橡胶],更优选 40 至 150phr,最佳量根据本申请目标的不同而有所不同。

[0071] 根据本发明的橡胶组合物通常还包括增强无机填料/弹性体基体键合剂。

[0072] 键合剂更具体地被理解是指能够在考虑中的填料和弹性体之间建立令人满意的化学和/或物理性质的连接的试剂,同时该试剂有利于填料在弹性体基体中的分散。这样的一种至少双官能键合剂具有例如简化的通式“Y-T-X”,其中:

[0073] • Y 表示能够与无机填料物理和/或化学键合的官能团(“Y”官能团),其有可能例如在偶联剂的硅原子与无机填料的表面羟(-OH)基(例如,当涉及二氧化硅时的表面硅烷醇)间建立这样的键合;

[0074] • X 表示能够例如通过硫原子与弹性体物理和/或化学键合的官能团(“X”官能团);

[0075] • T 表示有可能连接 Y 和 X 的二价基团。

[0076] 所述键合剂不能与覆盖了值得考虑的填料的简单试剂混淆,所述简单试剂以已知的方式可以包括相对于填料而言为活性的 Y 官能团但是缺少相对于弹性体而言为活性的 X 官能团。可以使用任何已知的用于或者能够在用于制造轮胎的橡胶组合物中有效提供增强无机填料(例如二氧化硅)与二烯弹性体之间键合(或偶联)的键合剂,例如带有上述 X 和 Y 官能团的有机硅烷,特别是烷氧基硅烷聚硫化物或巯基硅烷,或者聚有机硅氧烷。在大量文献中已经具体描述了二氧化硅/弹性体键合剂,最知名的是双官能烷氧基硅烷,例如烷氧基硅烷聚硫化物。

[0077] 特别地使用烷氧基硅烷聚硫化物,根据它们的特定结构又分为“对称”或“不对称”烷氧基硅烷聚硫化物,例如在如下专利 US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594, US-A-4 072 701 和 US-A-4 129 585,或最近的专利 US-A-5 580 919, US-A-5 583 245, US-A-5 650 457, US-A-5 663 358, US-A-5 663 395, US-A-5 663 396, US-A-5 674 932, US-A-5 675 014, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, US-A-5 708 053, US-A-5 892 085, EP-A-1 043 357, WO 03/002648(或者 US 2005/0016651) 和 WO 03/002649(或者 US 2005/0016650) 中所述,在这些专利中详细说明了这样的已知化合物。

[0078] 特别合适但并非限制性的是对应于如下通式 (II) 的对称烷氧基硅烷聚硫化物:

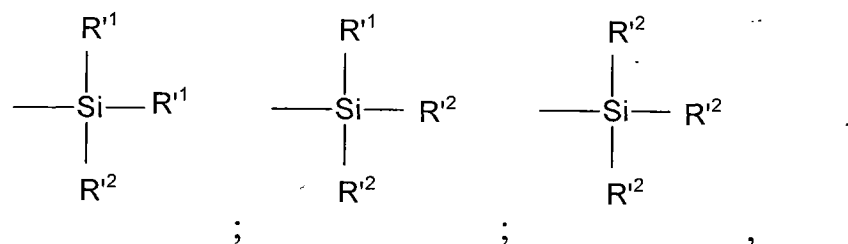
[0079] (II) Z-A-S_{n'}-A-Z, 其中:

[0080] • n' 为 2 至 8(优选 2 至 5) 的整数;

[0081] • A 为二价烃基(优选 C₁-C₁₈ 烯基或者 C₆-C₁₂ 亚芳基,更特别地为 C₁-C₁₀ 烯基,特别是 C₁-C₄ 烯基,特别是丙烯);

[0082] • Z 对应于下式之一:

[0083]



[0084] 其中：

[0085] • 取代或未取代 R'^1 基（彼此相同或者不同）表示 C_1 - C_{18} 烷基， C_5 - C_{18} 环烷基或 C_6 - C_{18} 芳基（优选 C_1 - C_6 烷基，环己基或苯基，特别是 C_1 - C_4 烷基，更特别地为甲基和 / 或乙基）；

[0086] • 取代或未取代 R'^2 基（彼此相同或者不同）表示羟基， C_1 - C_{18} 烷氧基或者 C_5 - C_{18} 环烷氧基（优选 C_1 - C_8 烷氧基或 C_5 - C_8 环烷氧基，更优选 C_1 - C_4 烷氧基，具体地为甲氧基和 / 或乙氧基）。

[0087] 在对应于上式 (II) 的烷氧基硅烷聚硫化物的混合物，特别是通常可市购得到的混合物的情况下，应该理解的是符号“n”的平均值为优选 2 至 5，更优选大约为 4 的分数。

[0088] 更特别提及的是作为烷氧基硅烷聚硫化物的双（ $(\text{C}_1$ - C_4) 烷氧基 $(\text{C}_1$ - C_4) 烷基甲硅烷基 $(\text{C}_1$ - C_4) 烷基）聚硫化物（特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物），例如双（3-三甲氧基甲硅烷基丙基）或双（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）聚硫化物。在这些化合物中，特别使用式为 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ 的双（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫化物，其缩写为 TESPT；或者式为 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ 的双（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫化物，其缩写为 TESP。TESPD 例如由 Degussa 以名称 Si266 或 Si75 销售（在第二种情况下，以二硫化物（以 75 重量%）和聚硫化物的混合物形式），或者由 Witco 以名称 Silquest A1589 销售。TESPT 例如由 Degussa 以名称 Si69（或者 X50S，当其以 50 重量%负载在炭黑上时）销售，或者由 Osi Specialties 以名称 Silquest A1289 销售（在这两种情况下，为 n' 平均值接近 4 的聚硫化物的商用混合物）。还可以提及的是双（单 $(\text{C}_1$ - C_4) 烷氧基二 $(\text{C}_1$ - C_4) 烷基甲硅烷基丙基）聚硫化物（特别地为二硫化物、三硫化物或四硫化物），更特别地为双（单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基）四硫化物（缩写为 MESPT）或者二硫化物，其形成了申请人公司的国际专利申请 WO 02/083782（或者 US 2004/0132880）的主题。

[0089] 作为不同于上述烷氧基硅烷聚硫化物的键合剂的例子可以特别提及的是双官能聚有机硅氧烷 (POS) 或者羟基硅烷聚硫化物，例如在申请 WO 02/30939（或 US 6,774,255）和 WO 02/31041（或 US 2004/051210）中所述；或者硅烷或带有偶氮二羰基的 POS，例如在专利申请 WO2006/125532、WO 2006/125533 和 WO 2006/125534 中所述。

[0090] 在根据本发明的组合物中，键合剂的水平有利地为 20phr 以下，应该理解的是通常希望使用尽可能最少的键合剂。其水平优选地为 0.5 至 12phr，更优选 3 至 10phr，特别是 4 至 7phr。

[0091] 根据本发明的组合物除了所述根据本发明的二烯嵌段共聚物和所述增强无机填料外还包括增塑剂，颜料，抗氧化剂，抗疲劳剂，抗臭氧蜡、粘合促进剂、增强或增塑树脂，例如在文献 WO 02/10269 中所述，过氧化物和 / 或双马来酰亚胺、亚甲基受体（例如酚醛清漆树脂）或亚甲基给体（例如 HMT 或 H3M）、基于硫和 / 或基于过氧化物和 / 或双马来酰亚胺

的交联体系、包括氧化锌和硬脂酸的交联活化剂、胍衍生物（特别是二苯胍）、增量油、一种或多种覆盖二氧化硅的试剂，例如烷氧基硅烷、多元醇或胺。

[0092] 特别地，这些组合物可以为使得所述根据本发明的二烯嵌段共聚物用选自石蜡油、环烷油、MES 油、TDAE 油、甘油酯、表现出高 T_g （优选 25°C 以上）的增塑烃类树脂或这些增塑剂的混合物的芳族或非芳族或略微芳族油增量，所述增量油的量为 0 至 50phr。

[0093] 根据本发明的硫化橡胶组合物可以根据包括如下步骤的方法制得：

[0094] (i) 在 130°C 至 200°C 的最大温度下进行第一步骤的对于包含本发明的至少一种二烯嵌段共聚物和增强填料的所述组合物所需的基础组分（交联体系除外）的热机械加工（有时描述为“非制备阶段”），然后

[0095] (ii) 在低于所述第一步骤中的所述最大温度的温度下（优选 120°C 以下）进行第二步骤的机械加工，在该过程中引入所述交联体系，

[0096] (iii) 以所需的形式挤出或压延如此获得的橡胶组合物从而制造半成品，例如胎面。

[0097] 该方法还可以包括，在进行前述阶段 (i)、(ii) 和 (iii) 之前，根据本发明所述的方法制备二烯嵌段共聚物的制备阶段，即在第一阶段，在存在或不存在惰性烃类溶剂下，在存在或不存在极性剂下，单体与聚合引发剂的反应以形成活性二烯弹性体，以及在第二阶段，所述活性弹性体与通式 I 的官能化剂的反应以获得二烯嵌段共聚物。二烯嵌段共聚物的制备还可包括如前所述根据方法的变体的补充官能化、偶联和 / 或星形支化的阶段。

[0098] 本发明的又一目地是在至少一种组分中引入例如如前所述的橡胶组合物的轮胎，更特别地为包括该组合物的轮胎的半成品。

[0099] 由于本发明的橡胶组合物的特征为在硫化态具有降低的滞后性，因此应该注意的是具有包括所述组合物的胎面的轮胎有利地表现出降低的滚动阻力。本发明的另一主题因此为轮胎胎面，所述轮胎胎面包括如上所述的可交联或交联橡胶组合物，或者其由该组合物组成。

[0100] 本发明的上述及其他特征将通过阅读如下以举例说明但并非限制性方式描述的本发明的数个示例性具体实施方案而得以更好地理解。

[0101] 本发明的示例性具体实施方式

[0102] I 制备聚合物

[0103] A) 所用的测量和试验

[0104] 用于所得聚合物的预硫化表征的实验技术：

[0105] (a) 使用 SEC（尺寸排阻色谱法）技术，该技术使得有可能根据大分子的尺寸通过填充多孔凝胶的柱分离溶液中的大分子。根据大分子的流体力学体积分离它们，体积最大的首先被洗脱。

[0106] 虽然不是绝对的方法，但 SEC 使得有可能确定聚合物的分子量分布。由商用标准产品可确定各种数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w)，并通过“Moore”校准计算多分散性指数 ($I_p = M_w/M_n$)。

[0107] 在分析前对聚合物样品没有特别的处理。将该样品简单地溶解在浓度为大约 1 克 / 升的四氢呋喃中。接着在注入前，使溶液通过孔隙率为 0.45 微米的过滤器进行过滤。

[0108] 所使用的设备为“Waters Alliance”色谱仪。洗脱溶剂为四氢呋喃，体系的温度

为 35℃。接着可以使用两组柱子及对应的色谱条件：

[0109] 1-一组四根串联的 Waters 柱,具有的商标名为 STYRAGELHMW7、STYRAGEL HMW6E 和两根为 STYRAGEL HT6E 的柱子,流率为 0.7 毫升 / 分钟。

[0110] 2-一组商标名为 STYRAGEL HT6E 的两根 Waters 柱,流率为 1 毫升 / 分钟。

[0111] 聚合物样品溶液的注入体积为 100 微升。检测器为 Waters 2410 差示折光计,用于色谱数据的操作软件为 Waters Empower 系统。

[0112] 计算的平均分子量是相对于具有如下微观结构的 SBR 制得的校准曲线:25 重量% 的苯乙烯型单元,23 重量% 的 1,2- 型单元和 50 重量% 的反式 -1,4- 型单元。

[0113] (b) 对于聚合物和橡胶组合物,根据 ASTM D 1646 标准测量在 100℃ 的门尼粘度 ML(1+4)。

[0114] 使用如 ASTM D 1646 标准中描述的振荡稠度计。根据下述原理进行门尼塑性测量:在原始状态(即在硫化前)的组合物在加热至 100℃ 的柱状室中进行模制。在预热 1 分钟后,转子以 2 转 / 分钟在试样中旋转,在旋转 4 分钟后测量维持该运动的工作扭矩。门尼塑性 (ML 1+4) 以“门尼单位”(MU, 1 MU = 0.83 牛顿·米)表示。

[0115] (c) 使用差示扫描量热计测量聚合物的玻璃化转变温度 T_g 。

[0116] (d) 在装有 5 毫米 BBIZ “宽谱带”探针的 500 兆赫兹 Bruker 光谱仪上进行 NMR 分析。对于定量 ^1H NMR 实验,序列使用 30° 脉冲和 2 秒的重复时间。将样品溶解在二硫化碳 (CS_2) 中。为锁定信号,加入 100 微升氘化的环己烷 (C_6D_{12})。

[0117] ^1H NMR 谱使得有可能通过积分位于 $\delta = 3.4\text{ppm}$ 附近的 OCH_2 基团的质子信号特征,和位于 $\delta = 0\text{ppm}$ 附近的 SiCH_3 质子的信号特征来定量醚官能团。

[0118] $2\text{D}^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ NMR 谱使得有可能根据在 ^2J 附近硅核和质子的化学位移值(通过两个键)证实官能团的性质。

[0119] (e) 近红外 (NIR) 光谱用于定量地确定弹性体中苯乙烯的重量含量及其微观结构(1,2- 乙烯基,反式 -1,4- 和顺式 -1,4- 丁二烯单元的相对分布)。该方法的原理建立在施用于多组分体系的 Beer-Lambert 定律上。由于该方法是间接的,其需要使用通过 ^{13}C NMR 确定的含有组合物的标准弹性体进行多元校准 [Vilmin, F.; Dussap, C.; Coste, N. Applied Spectroscopy 2006, 60, 619-29]。然后由厚度大约 730 微米的弹性体膜的 NIR 谱计算苯乙烯含量和微观结构。使用装备有 Peltier- 冷却 InGaAs 检测器的 Bruker Tensor 37 Fourier 变换近红外光谱仪,在 4000 至 6200 cm^{-1} 间采用 2 cm^{-1} 的分辨率以传输方式进行谱的采集。

[0120] (f) 对于聚合物而言,从干聚合物开始,测量聚合物在甲苯中的 0.1 克 / 分升溶液在 25℃ 的固有粘度。

[0121] 原理:

[0122] 通过测量聚合物溶液的流动时间 t 和毛细管中甲苯的流动时间 t_0 确定固有粘度。

[0123] 甲苯的流动时间和 0.1 克 / 分升的聚合物溶液的流动时间在置于热静力学控制的 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 浴中的预先校准的 Ubbelohde 管(毛细管直径为 0.46 毫米,容量为 18 至 22 毫升)中测量。

[0124] 根据如下关系式获得固有粘度:

[0125]

$$\eta_{\text{固有}} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{\left(t - \frac{H}{t} \right)}{\left(t_o - \frac{H}{t_o} \right)} \right]$$

[0126] 其中：

[0127] C：聚合物的甲苯溶液的浓度（以克 / 分升计）；

[0128] t：聚合物的甲苯溶液的流动时间（以秒计）；

[0129] t_o：甲苯的流动时间（以秒计）；

[0130] η_{固有}：以分升 / 克表示的固有粘度；以及

[0131] H：管的校准常数。

[0132] B) 制备聚合物

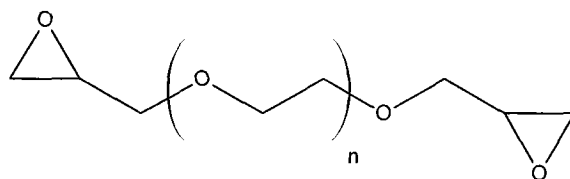
[0133] 实施例 1：根据本发明的聚合物 A

[0134] 将 140 克苯乙烯和 390 克丁二烯以及 3.3 毫升四氢呋喃和 1.6 毫摩尔的叔戊醇化钠注入包含 5300 克环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 10 升反应器中。在中和了溶液（该溶液待加入正丁基锂以使其聚合）中的杂质后，加入 5.30 毫摩尔的正丁基锂。在 50℃ 下进行聚合。

[0135] 在 49 分钟后，单体的转化率达到 95%。通过称重在 200 毫米汞柱的减压下、在 110℃ 下干燥的提取物确定该转化率。接着从反应器中取出对照样品，然后用相对于锂过量的甲醇终止对照样品。在 25℃ 下，以在甲苯中 0.1 克 / 分升测定的固有粘度（“起始”粘度）为 1.03 分升 / 克。通过 SEC 技术确定的该对照样的分子量 M_n 为 75000 克 / 摩尔，I_p 为 1.11。

[0136] 将反应器温度升高至 60℃，然后向之前脱气的甲苯中注入 2.6 毫摩尔 0.11 摩尔 · 升⁻¹ 的聚（乙二醇）二缩水甘油醚溶液（CAS 号 [26403-72-5]，由 Aldrich 以参考 475696 售出，该供应商指出的 M_n 为 526 克 · 摩尔⁻¹）。

[0137]



[0138] 在 60℃ 下反应 60 分钟后，通过加入 8.0 毫升甲醇终止反应。测得的“最终”固有粘度为 1.54 分升 / 克。在该例子中，粘度跳变（其定义为所述“最终”粘度与所述“起始”粘度之比）为 1.49。如此偶联的聚合物的 ML 粘度为 27。

[0139] 然后加入 0.44 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚)和 0.11 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对二烯嵌段共聚物 A 进行抗氧化处理。

[0140] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物，然后，在开炼机上和在氮气流下的 60℃ 炉中进行干燥。

[0141] 通过 SEC 技术确定的该嵌段共聚物 A 的分子量 M_n 为 121000 克 / 摩尔，I_p 为 1.31。

SEC 色谱图至高斯分布总和（假设各物种的折射检测器的响应系数 (dn/dc) 相同）的数学分析表明，存在的未偶联线性链的剩余物种含量为 19 重量%。

[0142] 通过 ^1H NMR 确定的共聚物 A 的 OCH_2 官能团的含量为 72 毫摩尔 / 千克，考虑到二烯聚合物和聚乙二醇嵌段的理论分子量 M_n ，这对应于大约 65% 的聚醚嵌段的官能化程度。

[0143] 该共聚物 A 的微观结构通过 NIR 方法加以确定：

[0144] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 34%，顺式 -1,4- 单元的重量含量为 28%，1,2- 单元的重量含量为 38%（这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元）。

[0145] 苯乙烯的重量含量为 25%。

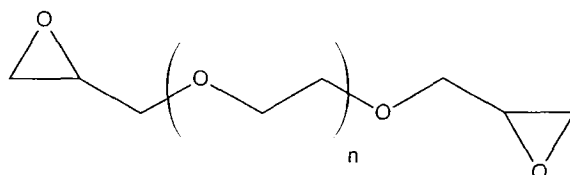
[0146] 实施例 2：根据本发明的聚合物 B

[0147] 将 140 克苯乙烯和 390 克丁二烯以及 4.6 毫升四氢呋喃和 1.4 毫摩尔的叔戊醇化钠注入包含 5300 克环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 10 升反应器中。在中和了溶液（该溶液待加入正丁基锂以使其聚合）中的杂质后，加入 4.77 毫摩尔的正丁基锂。在 50°C 下进行聚合。

[0148] 在 42 分钟后，单体的转化率达到 95%。通过称重在 200 毫米汞柱的减压下、在 110°C 下干燥的提取物确定该转化率。接着从反应器中取出对照样品，然后用相对于锂过量的甲醇终止对照样品。在 25°C 下，以在甲苯中 0.1 克 / 分升测定的固有粘度（“起始”粘度）为 1.07 分升 / 克。通过 SEC 技术确定的该对照样的分子量 M_n 为 83000 克 / 摩尔， I_p 为 1.08。

[0149] 将反应器温度升高至 60°C ，然后向之前脱气的甲苯中注入 2.4 毫摩尔 0.091 摩尔 $\cdot$ 升 $^{-1}$ 的聚（乙二醇）二缩水甘油醚溶液（CAS 号 [26403-72-5]，由 Aldrich 以参考 475696 售出，该供应商指出的 M_n 为 526 克 $\cdot$ 摩尔 $^{-1}$ ）。

[0150]



[0151] 在 60°C 下反应 60 分钟后，通过加入 7.2 毫升甲醇终止反应。测得的“最终”固有粘度为 1.60 分升 / 克。在该例子中，粘度跳变（其定义为所述“最终”粘度与所述“起始”粘度之比）为 1.50。如此偶联的聚合物的 ML 粘度为 34。

[0152] 然后加入 0.44 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚)和 0.11 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对二烯嵌段共聚物 B 进行抗氧化处理。

[0153] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物，然后，在开炼机上和在氮气流下的 60°C 炉中进行干燥。

[0154] 通过 SEC 技术确定的该嵌段共聚物 B 的分子量 M_n 为 131000 克 / 摩尔， I_p 为 1.30。由 SEC 色谱图至高斯分布总和（假设各物种的折射检测器的响应系数 (dn/dc) 相同）的数学分析表明，存在的未偶联线性链的剩余物种含量为 24 重量%。

[0155] 通过 ^1H NMR 确定的共聚物 B 的 OCH_2 官能团的含量为 72 毫摩尔 / 千克，考虑到二烯聚合物和聚乙二醇嵌段的理论分子量 M_n ，这对应于大约 70% 的聚醚嵌段的官能化程度。

[0156] 该共聚物 B 的微观结构通过 NIR 方法加以确定：

[0157] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 34%，顺式 -1,4- 单元的重量含量为 27%，1,2- 单元的重量含量为 39%（这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元）。

[0158] 苯乙烯的重量含量为 25%。

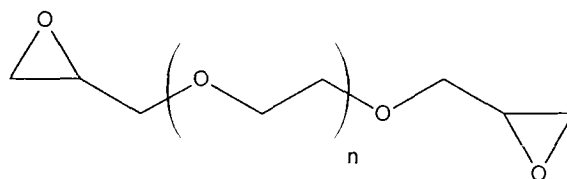
[0159] 实施例 3：根据本发明的聚合物 C

[0160] 将 135 克苯乙烯和 385 克丁二烯以及 4.5 毫升四氢呋喃和 1.2 毫摩尔的叔戊醇化钠注入包含 5200 克环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 10 升反应器中。在中和了溶液（该溶液待加入正丁基锂以使其聚合）中的杂质后，加入 3.95 毫摩尔的正丁基锂。在 50℃ 下进行聚合。

[0161] 在 56 分钟后，单体的转化率达到 97%。通过称重 200 毫米汞柱的减压下、在 110℃ 下干燥的提取物确定该转化率。接着从反应器中取出对照样品，然后用相对于锂过量的甲醇终止对照样品。在 25℃ 下，以在甲苯中 0.1 克 / 分升测定的固有粘度（“起始”粘度）为 1.19 分升 / 克。通过 SEC 技术确定的该对照样的分子量 M_n 为 95000 克 / 摩尔， I_p 为 1.10。

[0162] 将反应器温度升高至 60℃，然后向之前脱气的甲苯中注入 1.98 毫摩尔 0.091 摩尔 · 升⁻¹ 的聚（乙二醇）二缩水甘油醚溶液（CAS 号 [26403-72-5]，由 Aldrich 以参考 475696 售出，具有 526 克 · 摩尔⁻¹ 由该供应商指出的 M_n ）。

[0163]



[0164] 在 60℃ 下反应 60 分钟后，通过加入 7.2 毫升甲醇终止反应。测得的“最终”固有粘度为 1.79 分升 / 克。在该例子中，粘度跳变（其定义为所述“最终”粘度与所述“起始”粘度之比）为 1.50。如此偶联的聚合物的 ML 粘度为 53。

[0165] 然后加入 0.44 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚) 和 0.11 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对二烯嵌段共聚物 C 进行抗氧化处理。

[0166] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物，然后，在开炼机上和在氮气流下的 60℃ 炉中进行干燥。

[0167] 通过 SEC 技术确定的该嵌段共聚物 C 的分子量 M_n 为 147000 克 / 摩尔， I_p 为 1.37。由 SEC 色谱图至高斯分布总和（假设各物种的折射检测器的响应系数 (dn/dc) 相同）的数学分析表明，存在的未偶联线性链的剩余物种含量为 24 重量%。

[0168] 通过 ¹H NMR 确定的共聚物 C 的 OCH₂ 官能团的含量为 59 毫摩尔 / 千克，考虑到二烯聚合物和聚乙二醇嵌段的理论分子量 M_n ，这对应于大约 68% 的聚醚嵌段的官能化程度。

[0169] 该共聚物 C 的微观结构通过 NIR 方法加以确定：

[0170] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 33%，顺式 -1,4- 单元的重量含量为 28%，1,2- 单元的重量含量为 39%（这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元）。

[0171] 苯乙烯的重量含量为 25%。

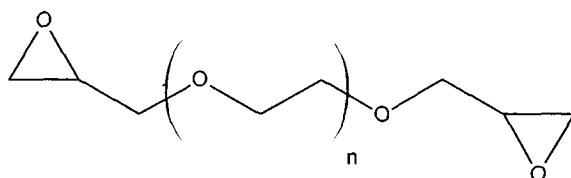
[0172] 实施例 4:根据本发明的聚合物 D

[0173] 将 135 克苯乙烯和 385 克丁二烯以及 4.5 毫升四氢呋喃和 1.3 毫摩尔的叔戊醇化钠注入包含 5200 克环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 10 升反应器中。在中和了溶液（该溶液待加入正丁基锂以使其聚合）中的杂质后，加入 3.6 毫摩尔的正丁基锂。在 50℃ 下进行聚合。

[0174] 在 53 分钟后，单体的转化率达到 96%。通过称重 200 毫米汞柱的减压下、在 110℃ 下干燥的提取物确定该转化率。接着从反应器中取出对照样品，然后用相对于锂过量的甲醇终止对照样品。在 25℃ 下，以在甲苯中 0.1 克 / 分升测定的固有粘度（“起始”粘度）为 1.30 分升 / 克。通过 SEC 技术确定的该对照样的分子量 M_n 为 105000 克 / 摩尔， I_p 为 108。

[0175] 将反应器温度升高至 60℃，然后向之前脱气的甲苯中注入 1.82 毫摩尔 0.072 摩尔 · 升⁻¹ 的聚（乙二醇）二缩水甘油醚溶液（CAS 号 [26403-72-5]，由 Aldrich 以参考 475696 售出，该供应商指出的 M_n 为 526 克 · 摩尔⁻¹）。

[0176]



[0177] 在 60℃ 下反应 60 分钟后，通过加入 5.6 毫升甲醇终止反应。测得的“最终”固有粘度为 1.95 分升 / 克。在该例子中，粘度跳变（其定义为所述“最终”粘度与所述“起始”粘度之比）为 1.50。如此偶联的聚合物的 ML 粘度为 66。

[0178] 然后加入 0.44 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚)和 0.11 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对二烯嵌段共聚物 D 进行抗氧化处理。

[0179] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物，然后，在开炼机上和在氮气流下的 60℃ 炉中进行干燥。

[0180] 通过 SEC 技术确定的该嵌段共聚物 D 的分子量 M_n 为 172000 克 / 摩尔， I_p 为 1.36。由 SEC 色谱图至高斯分布总和（假设各物种的折射检测器的响应系数 (dh/dc) 相同）的数学分析表明，存在的未偶联线性链的剩余物种含量为 26 重量%。

[0181] 通过 ¹HNMR 确定的共聚物 D 的 OCH₂ 官能团的含量为 52 毫摩尔 / 千克，考虑到二烯聚合物和聚乙二醇嵌段的理论分子量 M_n ，这对应于大约 65% 的聚醚嵌段的官能化程度。

[0182] 该共聚物 D 的微观结构通过 NIR 方法加以确定：

[0183] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 31%，顺式 -1,4- 单元的重量含量为 25%，1,2- 单元的重量含量为 44%（这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元）。

[0184] 苯乙烯的重量含量为 26%。

[0185] 实施例 5：“对照”聚合物 E：在链端具有 SiOH 官能团的 SBR

[0186] 将 1.95 千克苯乙烯和 5.26 千克丁二烯以及 672 毫升 0.0308 摩尔 · 升⁻¹ 的含叔戊醇化钠的环己烷溶液注入包含 49.7 千克环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 100 升反应器中。在中和了溶液（该溶液待加入正丁基锂以使其聚合）中的杂质后，加入 729 毫升在

环己烷中 0.0598 摩尔·升⁻¹的正丁基锂。在 45℃ 下进行聚合。

[0187] 在 110 分钟后,单体的转化率达到 94%。通过称重在 200 毫米汞柱的减压下、在 110℃ 下干燥的提取物确定该转化率。

[0188] 然后加入 372 毫升 0.0586 摩尔·升⁻¹含六甲基环三硅氧烷的环己烷溶液。在 60℃ 下反应 30 分钟后,接着加入 0.78 升 0.1 摩尔·升⁻¹含甲醇的甲苯溶液。在 25℃ 下,以在甲苯中 0.1 克/分升测定的固有粘度为 1.50 分升/克。加入 0.8 份/100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚)和 0.2 份/100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对聚合物进行抗氧化处理。

[0189] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物,然后,在开炼机上和在氮气流下的 60℃ 炉中进行干燥。

[0190] 共聚物的 ML 粘度为 31。

[0191] 通过 SEC 技术确定的该共聚物的分子量 M_n 为 142000 克/摩尔, I_p 为 1.10。

[0192] 该共聚物 E 的微观结构通过 NIR 方法加以确定:

[0193] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 30%,顺式 -1,4- 单元的重量含量为 28%,1,2- 单元的重量含量为 42% (这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元)。

[0194] 苯乙烯的重量含量为 26%。

[0195] 通过 ¹H NMR 确定的该共聚物的 (CH₃)₂Si 官能团的含量为 4.5 毫摩尔/千克。

[0196] 实施例 6:“对照”聚合物 F:在链端具有 SiOH 官能团的 SBR

[0197] 将 1.95 千克苯乙烯和 5.26 千克丁二烯以及 532 毫升 0.0308 摩尔·升⁻¹的含叔戊醇化钠的环己烷溶液注入包含 49.7 千克环己烷并保持在 2 巴氮气压下的 100 升反应器中。在中和了溶液(该溶液待加入仲丁基锂以使其聚合)中的杂质后,加入 512 毫升在环己烷中 0.0598 摩尔·升⁻¹的仲丁基锂。在 45℃ 下进行聚合。

[0198] 在 120 分钟后,单体的转化率达到 92%。通过称重在 200 毫米汞柱的减压下、在 110℃ 下干燥的提取物确定该转化率。

[0199] 然后加入 261 毫升 0.0586 摩尔·升⁻¹含六甲基环三硅氧烷的环己烷溶液。在 60℃ 下反应 30 分钟后,接着加入 0.59 升 0.1 摩尔·升⁻¹含甲醇的甲苯溶液。在 25℃ 下,以在甲苯中 0.1 克/分升测定的固有粘度为 1.81 分升/克。加入 0.8 份/100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚)和 0.2 份/100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对聚合物进行抗氧化处理。

[0200] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物,然后,在开炼机上和在氮气流下的 60℃ 炉中进行干燥。

[0201] 共聚物的 ML 粘度为 65。

[0202] 通过 SEC 技术确定的该共聚物的分子量 M_n 为 182000 克/摩尔, I_p 为 1.13。

[0203] 该共聚物 F 的微观结构通过 NIR 方法加以确定:

[0204] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 33%,顺式 -1,4- 单元的重量含量为 25%,1,2- 单元的重量含量为 42% (这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元)。

[0205] 苯乙烯的重量含量为 25%。

[0206] 通过 ¹H NMR 确定的该共聚物的 (CH₃)₂Si 官能团的含量为 4.07 毫摩尔/千克。

[0207] 实施例 7:“对照”聚合物 G:非官能 SBR

[0208] 将 2.39 千克苯乙烯和 6.46 千克丁二烯以及 772 毫升 0.0304 摩尔·升⁻¹ 的含叔戊醇化钠的环己烷溶液注入包含 48.0 千克环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 100 升反应器中。在中和了溶液（该溶液待加入仲丁基锂以使其聚合）中的杂质后，加入 676 毫升在环己烷中 0.0798 摩尔·升⁻¹ 的仲丁基锂。在 45℃ 下进行聚合。

[0209] 在 120 分钟后，单体的转化率达到 93%。通过称重 在 200 毫米汞柱的减压下、在 110℃ 下干燥的提取物确定该转化率。

[0210] 然后加入 0.75 升 0.12 摩尔·升⁻¹ 含甲醇的甲苯溶液。在 25℃ 下，以在甲苯中 0.1 克 / 分升测定的固有粘度为 1.51 分升 / 克。加入 0.32 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚) 和 0.08 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对聚合物进行抗氧化处理。

[0211] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物，然后，在开炼机上和在氮气流下的 60℃ 炉中进行干燥。

[0212] 共聚物的 ML 粘度为 31。

[0213] 通过 SEC 技术确定的该共聚物的分子量 M_n 为 134000 克 / 摩尔， I_p 为 1.08。

[0214] 该共聚物的微观结构通过 NIR 方法加以确定：

[0215] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 31%，顺式 -1,4- 单元的重量含量为 27%，1,2- 单元的重量含量为 42%（这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元）。

[0216] 苯乙烯的重量含量为 26%。

[0217] 实施例 8：“对照”聚合物 H：非官能 SBR

[0218] 将 2.39 千克苯乙烯和 6.46 千克丁二烯以及 774 毫升 30.4 毫摩尔·升⁻¹ 的含叔戊醇化钠的环己烷溶液注入包含 48.0 千克环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 100 升反应器中。在中和了溶液（该溶液待加入仲丁基锂以使其聚合）中的杂质后，加入 526 毫升在环己烷中 0.0798 摩尔·升⁻¹ 的仲丁基锂。在 45℃ 下进行聚合。

[0219] 在 110 分钟后，单体的转化率达到 90%。通过称重 在 200 毫米汞柱的减压下、在 110℃ 下干燥的提取物确定该转化率。

[0220] 然后加入 0.53 升 0.12 摩尔·升⁻¹ 含甲醇的甲苯溶液。在 25℃ 下，以在甲苯中 0.1 克 / 分升测定的固有粘度为 1.68 分升 / 克。加入 0.2 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚) 和 0.2 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对聚合物进行抗氧化处理。

[0221] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物，然后，在开炼机上和在氮气流下的 60℃ 炉中进行干燥。

[0222] 共聚物的 ML 粘度为 51。

[0223] 通过 SEC 技术确定的该共聚物的分子量 M_n 为 160000 克 / 摩尔， I_p 为 1.11。

[0224] 该共聚物 H 的微观结构通过 NIR 方法加以确定：

[0225] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 31%，顺式 -1,4- 单元的重量含量为 28%，1,2- 单元的重量含量为 41%（这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元）。

[0226] 苯乙烯的重量含量为 25%。

[0227] 实施例 9：根据本发明的聚合物 I

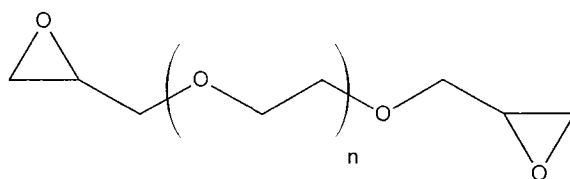
[0228] 将 162 克苯乙烯和 438 克丁二烯以及 0.46 毫升四氢糠基醚注入包含 4200 克甲基

环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 10 升反应器中。在中和了溶液（该溶液待加入正丁基锂以使其聚合）中的杂质后，加入 4.5 毫摩尔的正丁基锂。在 40℃ 下进行聚合。

[0229] 在 70 分钟后，单体的转化率达到 97%。通过称重，在 200 毫米汞柱的减压下、在 110℃ 下干燥的提取物确定该转化率。接着从反应器中取出对照样品，然后用相对于锂过量的甲醇终止对照样品。在 25℃ 下，以在甲苯中 0.1 克 / 分升测定的固有粘度（“起始”粘度）为 1.17 分升 / 克。通过 SEC 技术确定的该对照样的分子量 M_n 为 94000 克 / 摩尔， I_p 为 1.12。

[0230] 将反应器温度升高至 60℃，然后向之前脱气的甲苯中注入 10.8 毫升 0.2 摩尔 · 升⁻¹ 的聚（乙二醇）二缩水甘油醚溶液（CAS 号 [26403-72-5]，由 Aldrich 以参考 475696 售出，该供应商指出的 M_n 为 526 克 · 摩尔⁻¹）。

[0231]



[0232] 在 60℃ 下反应 60 分钟后，通过加入 6.8 毫升甲醇终止反应。测得的“最终”固有粘度为 1.77 分升 / 克。在该例子中，粘度跳变（其定义为所述“最终”粘度与所述“起始”粘度之比）为 1.51。如此偶联的聚合物的 ML 粘度为 52。

[0233] 然后加入 0.8 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚)和 0.2 份 / 100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对二烯嵌段共聚物 I 进行抗氧化处理。

[0234] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物，然后，在 100℃ 下的开炼机上和在氮气流下的 60℃ 炉中进行干燥。

[0235] 通过 SEC 技术确定的该嵌段共聚物 I 的分子量 M_n 为 156000 克 / 摩尔， I_p 为 1.30。由 SEC 色谱图至高斯分布总和（假设各物种的折射检测器的响应系数 (dn/dc) 相同）的数学分析表明，存在大量的偶联链物种（75 重量%）和少量的未偶联线性链物种（25 重量%）。

[0236] 通过 ¹H NMR 确定的共聚物 I 的 OCH₂ 官能团的含量为 52 毫摩尔 / 千克，考虑到二烯聚合物和聚乙二醇嵌段的理论分子量 M_n ，这对应于大约 75% 的聚醚嵌段的官能化程度。

[0237] 该共聚物 I 的微观结构通过 NIR 方法加以确定：

[0238] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 21%，顺式 -1,4- 单元的重量含量为 19%，1,2- 单元的重量含量为 60%（这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元）。

[0239] 苯乙烯的重量含量为 27%。

[0240] 实施例 10：“对照”聚合物 J：在链端具有 SiOH 官能团的 SBR

[0241] 将 1.93 千克苯乙烯和 5.21 千克丁二烯以及 675 毫升 0.065 摩尔 · 升⁻¹ 的含四氢糠基醚的甲基环己烷溶液注入包含 48.9 千克甲基环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 100 升反应器中。在中和了溶液（该溶液待加入正丁基锂以使其聚合）中的杂质后，加入 490 毫升在甲基环己烷中 0.065 摩尔 · 升⁻¹ 的正丁基锂。在 45℃ 下进行聚合。

[0242] 在 45 分钟后，单体的转化率达到 92%。通过称重，在 200 毫米汞柱的减压下、在

110℃下干燥的提取物确定该转化率。

[0243] 然后加入 635 毫升 0.0253 摩尔·升⁻¹ 含六甲基环三硅氧烷的甲基环己烷溶液。在 60℃下反应 30 分钟后,加入 0.8 份 /100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚)和 0.2 份 /100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对聚合物进行抗氧化处理。

[0244] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物,然后,在开炼机上和在氮气流下的 60℃炉中进行干燥。

[0245] 共聚物的 ML 粘度为 58。

[0246] 通过 SEC 技术确定的该共聚物的分子量 M_n 为 161000 克 / 摩尔, I_p 为 1.09。

[0247] 该共聚物 J 的微观结构通过 NIR 方法加以确定:

[0248] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 20%,顺式 -1,4- 单元的重量含量为 19%,1,2- 单元的重量含量为 61% (这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元)。

[0249] 苯乙烯的重量含量为 25%。

[0250] 通过 ¹H NMR 确定的该共聚物的 (CH₃)₂Si 官能团的含量为 3.73 毫摩尔 / 千克。

[0251] 实施例 11:“对照”聚合物 K:非官能 SBR

[0252] 将 1.93 千克苯乙烯和 5.21 千克丁二烯以及 675 毫升 0.065 摩尔·升⁻¹ 的含四氢糠基醚的甲基环己烷溶液注入包含 48.9 千克甲基环己烷并保持在 2 巴氮气压力下的 100 升反应器中。在中和了溶液(该溶液待加入正丁基锂以使其聚合)中的杂质后,加入 505 毫升在甲基环己烷中 0.065 摩尔·升⁻¹ 的正丁基锂。在 45℃下进行聚合。

[0253] 在 45 分钟后,单体的转化率达到 92%。通过称重 200 毫米汞柱的减压下、在 110℃下干燥的提取物确定该转化率。

[0254] 然后加入 0.55 升 0.15 摩尔·升⁻¹ 含甲醇的甲苯溶液。在 25℃下,以在甲苯中 0.1 克 / 分升测定的固有粘度为 1.57 分升 / 克。加入 0.8 份 /100 份橡胶 (phr) 的 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基酚)和 0.2 份 /100 份橡胶 (phr) 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺对聚合物进行抗氧化处理。

[0255] 通过汽提操作从溶液中分离出如此处理的共聚物,然后,在开炼机上和在氮气流下的 60℃炉中进行干燥。

[0256] 共聚物的 ML 粘度为 54。

[0257] 通过 SEC 技术确定的该共聚物的分子量 M_n 为 158000 克 / 摩尔, I_p 为 1.09。

[0258] 该共聚物 K 的微观结构通过 NIR 方法加以确定:

[0259] 反式 -1,4- 单元的重量含量为 20%,顺式 -1,4- 单元的重量含量为 19%,1,2- 单元的重量含量为 61% (这三个含量中的各含量涉及丁二烯单元)。

[0260] 苯乙烯的重量含量为 26%。

[0261] II 橡胶组合物的比较实施例

[0262] A) 所用的测量和试验

[0263] 在硫化前后用于表征橡胶组合物的实验技术如下:

[0264] (a) 在 100℃的门尼粘度 ML(1+4):根据 ASTM:D-1646 标准测量,在表中称为“门尼”,

[0265] (b) 肖氏 A 硬度:根据 DIN 53505 标准进行测量,

[0266] (c) 在 300% (EM 300)、100% (EM 100) 和 10% (EM 10) 下的伸长模量 : 根据 ISO 37 标准进行测量,

[0267] (d) 在 23°C 的斯科特断裂指数 : 确定以兆帕计的断裂强度 (Fr) 和以 % 计的断裂伸长 (Eb)。在常温和湿度测定条件下根据 ISO 37 标准进行所有这些拉伸测量。

[0268] (e) 在 60°C 下的损失 : 通过在第六次冲击下相比于设定能量的回弹测得在 60°C 下的能量损失。该值为提供的能量与相对于提供的能量而储存的能量之差, 以 % 计。

[0269] (f) 根据 ASTM D 5992-96 标准在粘度分析仪 (Metravib VA4000) 上测量动力学性能 ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\text{最大}}$ 。根据 ASTM D 1349-99 标准, 在常温条件 (23°C) 下记录经受在 10 赫兹频率下简单的交流正弦剪切应力的硫化组合物的样品 (厚度为 2 毫米, 横截面积为 79 平方毫米的柱状试样) 的响应。从 0.1% 至 50% (向前循环), 接着从 50% 至 1% (返回循环) 进行峰至峰 (peak-to-peak) 应变振幅扫描。收集的结果为复数动态切变模量 (G^*) 和损耗因数 $\tan \delta$ 。对于返回循环, 其指示了观察到的 $\tan \delta$ 的最大值 ($\tan(\delta)_{\text{最大}}$), 以及在 0.1 和 50% 应变 (Payne 效应) 下的值之间的复数模量之差 (ΔG^*)。

[0270] B) 实施例

[0271]

实施例 1 :

包含根据本发明所述的在链的中间具有聚醚嵌段的弹性体的组合物或包含不是根据本发明所述的弹性体 ($T_g = -38^\circ\text{C}$) 的组合物

[0272] 在该实施例中, 四种弹性体 SBR B、SBR C、SBR G 和 SBR H 用于制备胎面型橡胶组合物 B、C、G 和 H, 每种组合物包含二氧化硅作为增强填料。

[0273] 这些组合物 B、C、G 和 H 中的每一个表现出如下的配方 (以 phr 表示 : 份数 / 100 份弹性体) :

[0274]	弹性体	100
[0275]	二氧化硅 (1)	80
[0276]	N234	1
[0277]	MES 油 (5)	15
[0278]	树脂 (6)	15
[0279]	键合剂 (2)	6.4
[0280]	ZnO	2.5
[0281]	硬脂酸	2
[0282]	抗氧化剂 (3)	1.9
[0283]	抗臭氧蜡 “C32ST” (7)	1.5
[0284]	二苯胍	1.5
[0285]	硫	1.2
[0286]	次磺酰胺 (4)	2

[0287] 其中 :

[0288] (1) = 获自 Rhodia 的二氧化硅 “Zeosil 1165MP”,

[0289] (2) = 获自 Degussa 的键合剂 “Si69”,

[0290] (3) = N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺,

[0291] (4) = N- 环己基 -2- 苯基噻唑基次磺酰胺,

[0292] (5) = 获自 Shell 的Catenex® SNR,

[0293] (6) = 获自DRT的Resin Dercolyte L120 或者获自Arizona的Sylvagum TR7125C,

[0294] (7) = 获自 Repsol 的抗臭氧蜡。

[0295] 在由冷却阶段分开的两阶段的热机械加工的第一步骤中,和接着在通过机械加工的第二结束步骤中制备每种如下的组合物。

[0296] 向“Banbury”型的实验室密闭式混合器中依次引入弹性体,三分之二的增强填料,偶联剂和二苯胍,接着大约 1 分钟后,剩余增强填料, MES 油,树脂,硬脂酸和抗臭氧蜡“C32ST”,所述混合器的容量为 400 立方厘米,被填充 70%,且具有大约 90℃的起始温度。

[0297] 热机械加工的第一阶段进行 4 至 5 分钟直至达到大约 160℃的最大出料温度。接着回收并冷却弹性体嵌段。

[0298] 接着,在相同的混合器中进行热机械加工的第二阶段 3 至 4 分钟的时间,并加入氧化锌和抗氧化剂,直至最大出料温度为大约 160℃。

[0299] 由此进行热机械加工的上述第一步骤,需要指出的是在该第一步骤中叶片的平均速度为 45 转 / 分钟。

[0300] 回收由此获得的混合物,接着进行冷却,在 30℃下向外混合器(均匀修整器)中加入硫和次磺酰胺,使得组合的混合物进一步混合 3 至 4 分钟的时间(机械加工的上述第二步骤)。

[0301] 接着,将由此获得的组合物压延成片材(厚度为 2 至 3 毫米)形式或者橡胶的薄片材,以测量它们的物理或机械性能,或者压延成在切割和 / 或组装成所需的尺寸后,可直接使用的成型件形式,例如作为轮胎半成品,特别是用于胎面。

[0302] 在 150℃进行 40 分钟交联。

[0303] 结果记录在下表 1 中。

[0304] 表 1 :

[0305]

组合物	B	C	G	H
弹性体	SBR B	SBR C	SBR G	SBR H
在 100℃ 的 ML (1+4) (弹性体)	34	53	31	51
<u>在非交联态的性能</u>				
在 100℃ 的 ML (1+4) (“门尼混合物”)	54	68	66	83
<u>在交联态的性能</u>				
肖氏 A	56.8	57.6	57.9	59.5
EM10	3.54	3.54	3.47	3.73
EM100	1.63	1.72	1.52	1.61
EM300	2.33	2.49	2.09	2.21
EM300/EM100	1.43	1.45	1.38	1.37
在 23℃ 的斯科特断裂指数				
Fr (兆帕)	22.8	23.7	22.3	22.1
Eb (%)	528	512	557	521
在 60℃ 下 的损失(%)	26.2	23.0	27.1	24.8
<u>作为应变函数的动力学性能</u>				
在 23℃ 的				
Delta G* (兆帕)	0.57	0.69	1.27	1.08
在 23℃ 的				
Tan (δ) _{最大}	0.187	0.193	0.259	0.241

[0306]

[0307] 应该注意的是,根据本发明的组合物 B 相比于基于非官能弹性体的组合物 G 表现出较低的门尼“混合物”值。根据本发明的组合物 C 相比于基于非官能弹性体的组合物 H 表现出较低的门尼“混合物”值。根据本发明在链的中间包括聚醚嵌段的弹性体 B 和 C 使得有可能分别相对于非官能弹性体 G 和 H 改进加工性。

[0308] 对于交联态的性能,应该注意的是根据本发明的组合物 B 的 EM300/EM100 比略大于基于非官能弹性体的组合物 G。根据本发明的组合物 C 的 EM300/EM100 比略大于基于非官能弹性体的组合物 H。根据本发明在链的中间包括聚醚嵌段的弹性体 B 和 C 使得有可能分别相对于非官能弹性体 G 和 H 略微改进增强性。

[0309] 至于动力学性能,应该注意的是根据本发明的组合物 B 的 ΔG^* 和 $\tan \delta_{\text{最大}}$ 的值显著低于基于非官能弹性体的组合物 G。根据本发明的组合物 C 的 ΔG^* 和 $\tan \delta_{\text{最大}}$ 的值显著低于基于非官能弹性体的组合物 H。根据本发明在链的中间包括聚醚嵌段的弹性体 B 和 C 使得有可能分别相对于非官能弹性体 G 和 H 改进滞后性 (ΔG^* , $\tan \delta_{\text{最大}}$)。

[0310] 换句话说,根据本发明所述的基于在链的中间包含聚醚嵌段的弹性体的组合物 B,相对于基于非官能弹性体的组合物 G,由于具有改进的加工能力和显著降低的滞后性,因此在非交联态和交联态表现出改进的橡胶性能。根据本发明所述的基于在链的中间包含聚醚嵌段的弹性体的组合物 C,相对于基于非官能弹性体的组合物 H,由于具有改进的加工能力和显著降低的滞后性,因此在非交联态和交联态表现出改进的橡胶性能。

[0311]

实施例 2:

包含根据本发明所述的在链的中间具有聚醚嵌段的弹性体的组合物或包含不是根据本发明所述的弹性体 ($T_g = -38^\circ\text{C}$) 的组合物

[0312] 在该实施例中,四个弹性体 SBR B、SBR D、SBR E 和 SBR F 用于制备胎面型橡胶组合物 B、D、E 和 F,每个组合物包含二氧化硅作为增强填料。

[0313] 这些组合物 B、D、E 和 F 中的每一个表现出如下的配方 (以 phr 表示:份数/100 份弹性体):

[0314]	弹性体	100
[0315]	二氧化硅 (1)	80
[0316]	N234	1
[0317]	MES 油 (5)	15
[0318]	树脂 (6)	15
[0319]	键合剂 (2)	6.4
[0320]	ZnO	2.5
[0321]	硬脂酸	2
[0322]	抗氧化剂 (3)	1.9
[0323]	抗臭氧蜡“C32ST” (7)	1.5
[0324]	二苯胍	1.5
[0325]	硫	1.2
[0326]	次磺酰胺 (4)	2

[0327] 其中:

[0328] (1) = 获自 Rhodia 的二氧化硅“Zeosil 1165MP”,

[0329] (2) = 获自 Degussa 的键合剂“Si69”,

[0330] (3) = N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺,

[0331] (4) = N-环己基-2-苯基噻唑基次磺酰胺,

[0332] (5) = 获自 Shell 的 Catenex® SNR,

[0333] (6) = 获自 DRT 的 Resin Dercolyte L120 或者获自 Arizona 的 Sylvagum TR7125C,

[0334] (7) = 获自 Repsol 的抗臭氧蜡。

[0335] 在由冷却阶段分开的两阶段的热机械加工的第一步骤中,接着在通过机械加工的

第二结束步骤中制备如下各组合物。

[0336] 向“Banbury”型的实验室密闭式混合器中依次引入弹性体，三分之二的增强填料，偶联剂和二苯胍，接着大约 1 分钟后，剩余增强填料，MES 油，树脂，硬脂酸和抗臭氧蜡“C32ST”，所述混合器的容量为 400 立方厘米，被填充 70%，且具有大约 90℃的起始温度。

[0337] 热机械加工的第一阶段进行 4 至 5 分钟直至达到大约 160℃的最大出料温度。接着回收并冷却弹性体嵌段。

[0338] 接着，在相同的混合器中进行热机械加工的第二阶段 3 至 4 分钟的时间，并加入氧化锌和抗氧化剂，直至最大出料温度为大约 160℃。

[0339] 由此进行热机械加工的上述第一步骤，需要指出的是在该第一步骤中叶片的平均速度为 45 转 / 分钟。

[0340] 回收由此获得的混合物，接着进行冷却，在 30℃下向外混合器（均匀修整器）中加入硫和次磺酰胺，使得组合的混合物进一步混合 3 至 4 分钟的时间（机械加工的上述第二步骤）。

[0341] 接着，将由此获得的组合物压延成片材（厚度为 2 至 3 毫米）形式或者橡胶的薄片材，以测量它们的物理或机械性能，或者压延成在切割和 / 或组装成所需的尺寸后，可直接使用的成型件形式，例如作为轮胎半成品，特别是用于胎面。

[0342] 在 150℃进行 40 分钟交联。

[0343] 结果记录在下表 2 中。

[0344] 表 2：

[0345]

组合物	B	D	E	F
弹性体	SBR B	SBR D	SBR E	SBR F
在 100℃的				
ML (1+4)	34	66	31	65
（弹性体）				
<u>在非交联态的性能</u>				
在 100℃的				
ML (1+4)	54	76	97	116
（“门尼混合物”）				
<u>在交联态的性能</u>				
肖氏 A	56.8	59.3	59.1	62.3
EM10	3.54	3.66	3.51	4.35

[0346]

EM100	1.63	1.78	1.70	1.78
EM300	2.33	2.60	2.35	2.32
EM300/EM100	1.43	1.46	1.38	1.30
在 23℃ 的斯科特断裂指数				
Fr (兆帕)	22.8	23.9	23.3	24.8
Eb (%)	528	505	504	545
在 60℃ 下的				
损失(%)	26.2	22.1	21.0	21.5
<u>作为应变函数的动力学性能</u>				
在 23℃ 的				
Delta G* (兆帕)	0.57	0.86	0.84	1.53
在 23℃ 的				
Tan (δ) _{最大}	0.187	0.218	0.222	0.260

[0347] 应该注意的是,根据本发明的组合物 B 表现出的门尼“混合物”值显著低于基于在链端包括 SiOH 官能团的弹性体的组合物 E。根据本发明的组合物 D 表现出的门尼“混合物”值显著低于基于在链端包括 SiOH 官能团的弹性体的组合物 F。根据本发明在链的中间包括聚醚嵌段的弹性体 B 和 D 使得有可能分别相对于在链端包含 SiOH 官能团的弹性体 E 和 F 显著改进加工性。

[0348] 就交联态的性能而言,应该注意的是根据本发明的组合物 B 的 EM300/EM100 比略大于基于在链端包括 SiOH 官能团的弹性体的组合物 E。根据本发明的组合物 D 的 EM300/EM100 比略大于基于在链端包括 SiOH 官能团的弹性体的组合物 F。根据本发明在链的中间包括聚醚嵌段的弹性体 B 和 D 使得有可能分别相对于在链端包含 SiOH 官能团的弹性体 E 和 F 略微改进增强性。

[0349] 至于动力学性能,应该注意的是根据本发明的组合物 B 的 Delta G* 和 $\tan \delta_{\text{最大}}$ 的值低于基于在链端包含 SiOH 官能团的弹性体的组合物 E。根据本发明的组合物 D 的 Delta G* 和 $\tan \delta_{\text{最大}}$ 的值低于基于在链端包含 SiOH 官能团的弹性体的组合物 F。根据本发明在链的中间包括聚醚嵌段的弹性体 B 和 D 使得有可能分别相对于在链端包含 SiOH 官能团的弹性体 E 和 F 改进滞后性 (Delta G*, $\tan \delta_{\text{最大}}$)。

[0350] 换句话说,根据本发明所述的基于在链的中间包含聚醚嵌段的弹性体的组合物 B,相对于基于在链端包含 SiOH 官能团的弹性体的组合物 E,由于具有显著改进的加工能力和降低的滞后性,因此在非交联态和交联态表现出改进的橡胶性能。根据本发明所述的基于在链的中间包含聚醚嵌段的弹性体的组合物 D,相对于基于在链端包含 SiOH 官能团的弹性体的组合物 F,由于具有显著改进的加工能力和降低的滞后性,因此在非交联态和交联态表现出改进的橡胶性能。

[0351]

实施例 3：

包含根据本发明所述的在链的中间具有聚醚嵌段的弹性体的组合物或包含不是根据本发明所述的弹性体 ($T_g = -25^{\circ}\text{C}$) 的组合物

[0352] 在该实施例中,三种弹性体 SBR I、SBR J 和 SBR K 用于制备胎面型橡胶组合物 I、J 和 K,每种组合物包含二氧化硅作为增强填料。

[0353] 这些组合物 I、J 和 K 中的每一个表现出如下的配方 (以 phr 表示:份数/100 份弹性体)：

[0354]	弹性体	100
[0355]	二氧化硅 (1)	80
[0356]	N234	1
[0357]	MES 油 (5)	15
[0358]	树脂 (6)	15
[0359]	键合剂 (2)	6.4
[0360]	ZnO	2.5
[0361]	硬脂酸	2
[0362]	抗氧化剂 (3)	1.9
[0363]	抗臭氧蜡“C32ST” (7)	1.5
[0364]	二苯胍	1.5
[0365]	硫	1.2
[0366]	次磺酰胺 (4)	2

[0367] 其中：

[0368] (1) = 获自 Rhodia 的二氧化硅“Zeosil 1165MP”，

[0369] (2) = 获自 Degussa 的键合剂“Si69”，

[0370] (3) = N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺，

[0371] (4) = N-环己基-2-苯基噻唑基次磺酰胺，

[0372] (5) = 获自 Shell 的 Catenex® SNR，

[0373] (6) = 获自 DRT 的 Resin Dercolyte L120 或者获自 Arizona 的 Sylvagum TR7125C，

[0374] (7) = 获自 Repsol 的抗臭氧蜡。

[0375] 在第一步骤中通过热机械加工,接着在第二结束步骤中通过机械加工制备如下各组合物。

[0376] 向“Banbury”型的实验室密闭式混合器中依次引入弹性体,三分之二的增强填料,偶联剂和二苯胍,接着大约 1 分钟后,剩余增强填料, MES 油,树脂,抗氧化剂,硬脂酸和抗臭氧蜡“C32ST”,然后大约 2 分钟后,氧化锌,所述混合器的容量为 400 立方厘米,被填充 70%,且具有大约 90°C 的起始温度。

[0377] 热机械加工的阶段进行 4 至 5 分钟直至大约 160°C 的最大出料温度。

[0378] 由此进行热机械加工的上述第一步骤,需要指出的是在该第一步骤中叶片的平均速度为 45 转/分钟。

[0379] 回收由此获得的混合物,接着进行冷却,在 30°C 下向外混合器(均匀修整器)中加

入硫和次磺酰胺,使得组合的混合物进一步混合 3 至 4 分钟的时间(机械加工的上述第二步骤)。

[0380] 接着,将由此获得的组合物压延成片材(厚度为 2 至 3 毫米)形式或者橡胶的薄片材,以测量它们的物理或机械性能,或者压延成在切割和 / 或组装成所需的尺寸后,可直接使用的成型件形式,例如作为轮胎半成品,特别是用于胎面。

[0381] 在 150℃进行 40 分钟交联。

[0382] 结果记录在下表 3 中。

[0383] 表 3:

[0384]

组合物	I	J	K
弹性体	SBR I	SBR J	SBR K
在 100℃的			

[0385]

ML (1+4) (弹性体)	52	58	54
<u>在非交联态的性能</u>			
在 100℃ 的			
MS (1+4) (“门尼混合物”)	61	108	78
<u>在交联态的性能</u>			
肖氏 A	64.1	63.9	70.2
EM10	5.30	4.64	7.05
EM100	2.22	2.23	2.16
EM300	2.70	2.78	2.21
EM300/EM100	1.21	1.25	1.02
在 23℃ 的斯科特断裂指数			
Fr (兆帕)	19.4	19.7	18.0
Eb (%)	437	413	490
在 60℃ 下的			
损失(%)	28.9	21.8	36.3
<u>作为应变函数的动力学性能</u>			
在 23℃ 的			
Delta G* (兆帕)	1.67	1.67	6.58
在 23℃ 的			
Tan (δ) _{最大}	0.333	0.367	0.476

[0386] 应该注意的是,根据本发明的组合物 I 表现出的门尼“混合物”值显著低于基于在链端包括 SiOH 官能团的弹性体的组合物 J。根据本发明的组合物 I 相比于基于非官能弹性体的组合物 K 表现出较低的门尼“混合物”值。根据本发明在链的中间包括聚醚嵌段的弹性体使得有可能一方面相对于非官能弹性体,另一方面相对于在链端具有 SiOH 官能团的弹性体改进加工性。

[0387] 就交联态的性能而言,应该注意的是根据本发明的组合物 I 的 EM300/EM100 比与基于在链端包括 SiOH 官能团的弹性体的组合物 J 相当。根据本发明的组合物 I 表现出的 EM300/EM100 比大于基于非官能弹性体的组合物 K。根据本发明所述的在链的中间包含聚醚嵌段的弹性体使得有可能相对于非官能弹性体改进增强性。

[0388] 至于动力学性能,应该注意的是根据本发明的组合物 I 的 Delta G* 与基于在链端包含 SiOH 官能团的弹性体的组合物 J 相当,而根据本发明的组合物 I 的 $\tan \delta_{\text{最大}}$ 的值低于组合物 J 的 $\tan \delta_{\text{最大}}$ 。

[0389] 根据本发明的组合物 I 表现出的 ΔG^* 和 $\tan \delta_{\text{最大}}$ 的值低于基于非官能弹性体的组合物 K。根据本发明所述的在链的中间包含聚醚嵌段的弹性体使得有可能相对于非官能弹性体改进滞后性能 (ΔG^* , $\tan \delta_{\text{最大}}$)。

[0390] 换句话说,根据本发明所述的基于在链的中间包含聚醚嵌段的弹性体的组合物 I,一方面,由于相对于基于在链端包含 SiOH 官能团的弹性体的组合物 J 具有显著改进的加工能力,另一方面,由于相对于基于非官能弹性体的组合物 K 具有降低的滞后性,因此在非交联态和交联态表现出改进的橡胶性能。