[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08F 8/00
B60C 1/00 C08L 23/22

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96195540.6

[43]公开日 1998年8月19日

[11]公开号 CN 1190975A

[22]申请日 96.5.31

[30]优先权

[32]95.6.7 [33]US[31]08/472,373

[86]国际申请 PCT/US96/08157 96.5.31

[87]国际公布 WO96/40801 英 96.12.19

[85]进入国家阶段日期 98.1.14

[71]申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72]发明人 B·J·科斯特马勒 J·V·福斯克
P·T·豪斯 H-C·王

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

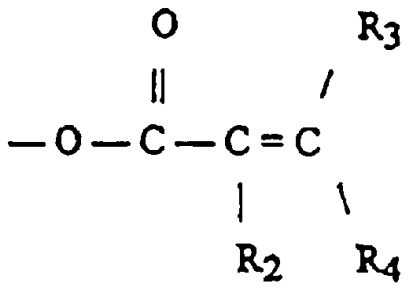
代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 C_4-C_7异单烯和对-烷基苯乙烯酯官能化的弹性体共聚物

[57]摘要

叙述了可硫化轮胎内衬组合物，它们基本上无卤原子或含低卤含量。内衬含一种C_4-C_7异单烯如异丁烯和一种对-烷基苯乙烯如对-甲基苯乙烯的饱和弹性体共聚物，它含有羊酯官能度，具有以下结构：



其中R_2和R_3独立地选自氢或C_1到C_6的烷基，和R_4选自氢、C_1到C_{28}的烷基、芳基或C_2到C_{28}的烯基。

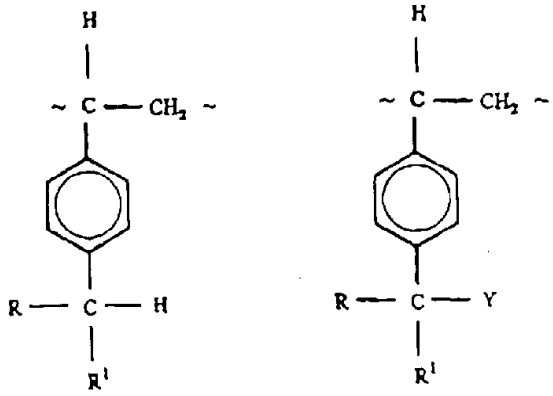
本发明的内衬提供了优异的气密性、热老化性和良好的对胎壳料的粘着性，这是轮胎内衬所要求的，而且还基本上无卤或含低卤含量，因而降低了由于废旧轮胎的焚烧引起的环境方面的问题。

权 利 要 求 书

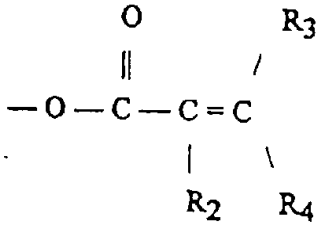
1. 一种可硫化的轮胎内衬组合物，它包含一种混合物：

i) 约 40—80% 重量含至少约 80% 重量的 C_4—C_7 聚合异单烯，和约 0.05 到最高约 20% 重量的其中包含下面无规分布的混合物的共聚芳族单体单元的弹性体随机共聚物：

(a) 和 (b)



其中 R 和 R^1 独立地选自氢和 C_1 到 C_4 的烷基，和 Y 由一酯基组成，具有结构：



其中 R_2 和 R_3 独立地选自氢和含 1 到约 6 个碳原子的烷基，和 R_4 选自氢、含从到约 28 个碳原子的烷基、芳基和含 2 到约 28 个碳原子的烯基；

ii) 约 20 到约 45% 重量的一种填充物；

iii) 从 0 到约 25% 重量的增塑剂油；和

iv) 至少 1% 重量的所述共聚物用的硫化体系。

2. 权利要求 1 的组合物，其中 R_2 是氢或甲基。

3. 权利要求 2 的组合物，其中 R_3 是氢。

4. 权利要求 3 的组合物，其中 R_4 是氢或 C_3 或 C_{12} 的烯基。

5. 权利要求 4 的组合物，其中 R_4 是氢。

6. 权利要求 1 的组合物，其中所说的共聚物含约 0.1 到约 5% 摩尔的所说的(b)单体单元。

7. 权利要求 1 的组合物，其中 R 和 R^1 每一个都是氢。

8. 权利要求 7 的组合物，其中所说的聚异单烯是异丁烯。

9. 权利要求 1 的组合物，其中所说的填充物是增强级炭黑。

10. 权利要求 1 的组合物，含至少约 5% 重量的所说的增塑剂油。

11. 权利要求 1 的组合物，其中所说的硫化体系含加速硫硫化剂。

12. 权利要求 1 的组合物，其中所说的硫化体系含至少一种有机过氧化物。

13. 权利要求 1 的组合物，其中所说的硫化体系含氧化锌。

14. 权利要求 1 的组合物，其中所说的共聚物基本上无卤。

15. 权利要求 1 的组合物，基于所说组合物橡胶含量，进一步含有最高 50% 重量的一种或多种高度不饱和橡胶的混合物，它们选自天然橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯、丁基橡胶、卤丁橡胶，和丁二烯与最高达 35% 重量的苯乙烯和丙烯腈的共聚物。

16. 空气轮胎，包含外胎面和侧壁部分、粘着于所说的外胎面侧壁部分的内层胎壳部分和粘着于所说的胎壳部分内表面的内衬片料，所说的内衬片料具有权利要求 1 的组合物。

17. 通过在约 100℃ 到约 250℃ 加热一段时间权利要求 1 的组合物以充分硫化所说的组合物制得的硫化组合物。

18. 通过在约 100℃ 到约 250℃ 加热一段时间权利要求 16 的轮胎结构以充分硫化所说的轮胎制得的硫化空气轮胎。

19. 一种制造空气轮胎的方法，它是由含不饱和橡胶的胎壳单元和粘着于所说的胎壳单元的内衬单元组合物的，包括：

a)把权利要求 1 的组合物做成内衬片料；

b)把所说的片料暴露于足以部分硫化所说的片料的高能辐射源下；

c)使所说的部分硫化的内衬片料与所说的轮胎胎壳单元接触以形成层压结构；和

d)在约100℃到250℃的温度加热所说的结构一段时间以充分硫化所说的结构。

说　　明　　书

C_4-C_7 异单烯和对－烷基苯乙烯酯官能化的弹性体共聚物

本发明涉及轮胎内衬组合物和由它生产的可用作充气轮胎制造中的气密层的硫化内衬。

丁基橡胶，即异丁烯和最高约10%重量的异戊二烯的弹性体共聚物，具有优异的抗透气性和良好的老化特性，使其很适合作轮胎内胎或生产无内胎充气轮胎的内衬材料。内衬是由用配合剂和硫化体系制成的比较薄的弹性体层组成的，当轮胎在轮胎成型鼓上成形时，内衬被层压到未硫化轮胎的轮胎胎体层的内表面上。复合结构的最终硫化产生了硫化内衬粘合于胎体的轮胎，胎体是作为压缩空气透过轮胎的阻挡层。

通常含有从大约0.5到3%重量卤素，如溴或氯的卤丁橡胶被证明是更有效的内衬材料，因为卤化聚合物显出对轮胎胎体材料更高的粘合力且有利于轮胎总成。卤化材料可与硫化体系如氧化锌/硫硫化剂调配，这有助于改善内衬层表面和通常含有更高度不饱和橡胶的相邻的胎体层表面间的界面交联，从而提高内衬对胎体的粘合力。使用卤丁橡胶作轮胎内衬公开在美国专利2,943,664，以及很多其它专利中。

更近期地，开发出了一类新的卤代 C_4-C_7 异单烯弹性体，与卤丁橡胶相比显示出优越的热老化和屈挠性。这些聚合物由 C_4-C_7 异单烯的无规共聚物组成，如异丁烯与最高约20%重量的对—烷基苯乙烯、如对—甲基苯乙烯，含从约0.1到约5%摩尔的卤甲基苯乙烯基团，如溴甲基苯乙烯基团。这些材料更耐热老化，因为它们无烯不饱和键还提供了良好的抗透气性。抗屈挠性、抗拉强度和粘合性，这是轮胎内衬应用所希望的。这些聚合物还可通过使用与用于硫化卤丁橡胶相似的氧化锌/硫硫化体系加速苄氯原子所涉及的交联反应而硫化。美国专利5,162,445进一步描述了这些卤代聚合物，用

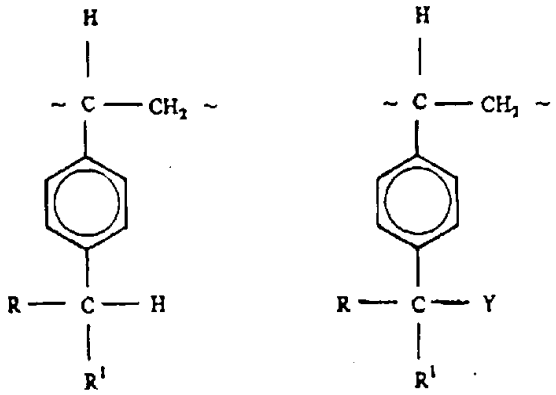
于制造轮胎内衬的含这些聚合物的组合物公开在 PCT 出版的申请 WO－A－9104986 中。

近些年来，对废旧轮胎因焚烧处理可能导致由于这样的轮胎内衬成分的热分解而产生的有毒含卤气体付产物已日益引人担心。这种担心，无论是真实的或无根据的，已经使轮胎制造商寻找基本无卤或至少降低了卤含量的轮胎制造成分。就轮胎内衬材料来说，它要求提供的弹性体材料一方面具有良好的气密性、热屈挠、热老化和轮胎胎体粘合性，而且另一方面又基本无卤或至少显著降低了卤含量。

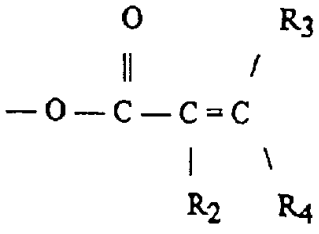
本发明提供了轮胎内衬组合物和由它制备的基本上无卤或大大降低了卤含量的并且同时表现出优异的气密性、热老化、热屈挠和胎体粘合性的硫化内衬。这些组合物包含下列混合物：

(i)约 40—80％重量含至少约 80％重量的 C_4—C_7 聚合异单烯，和约 0.05 到最高约 20％重量的其中包含下面的无规分布的混合物的共聚芳族单体单元的弹性体无规共聚物：

(a)　　和(b)



其中 R 和 R^1 独立地选自氢和 C_1 到 C_4 的烷基，而 Y 包含具有下述结构的酯基：



其中 R_2 和 R_3 独立地选自氢和含 1 到约 6 个碳原子的烷基，而 R_4 选自氢、含 1 到约 28 个碳原子的烷基、芳基和含 2 到约 28 个碳原子的链烯基；

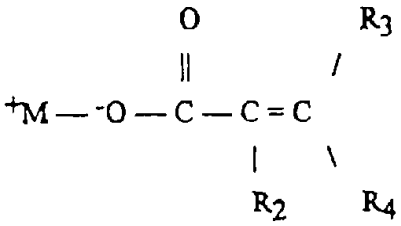
ii)约 20 到约 45% 重量的一种填充物。

iii)0 到约 25% 重量的一种增塑剂油；和

iv)至少 1% 重量的所述共聚物用的硫化体系。

本发明还提供了一种制造充气轮胎的方法，包括使上述组合物制成内衬片料，使片料暴露在足以部分硫化片料的高能辐射下，使部分硫化了的内衬与含更高度不饱和橡胶的轮胎胎体单元接触以形成层压结构并将该结构在约 100℃ 到约 250℃ 温度加热一段时间以充分硫化该结构。

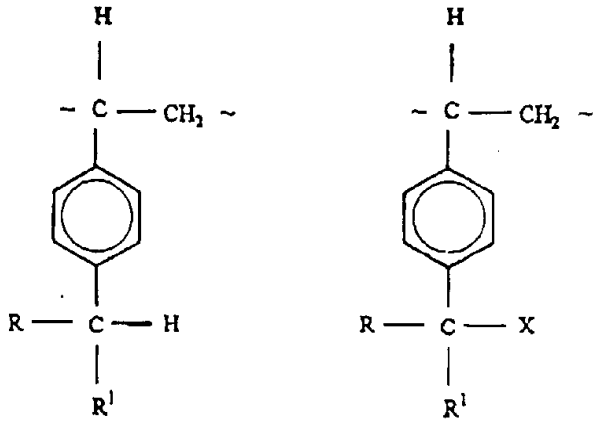
C_4 到 C_7 异单烯和对—烷基苯乙烯的苄酯官能化共聚物可通过如下所述的 C_4 至 C_7 异烯烃前体卤化共聚物与具有下式的亲核试剂反应制备：



其中 M 为氢、金属离子或铵离子而 R_2、R_3 和 R_4 如上面总论部分中所述，在反应条件下至少部分、优选基本上全部卤化共聚物结构中存在的苄卤原子通过亲核取代反应被取代，并代之以相应的酯基。上式中，R_2 优选氢或甲基，R_3 优选氢而 R_4 优选氢或 C_3 到 C_{12} 的链烯基，最优选氢。

卤化 C_4-C_7 异烯烃/对—烷基苯乙烯前体共聚物是 C_4 到 C_7 的异烯烃如异丁烯和对—烷基苯乙烯共聚用单体、优选对—甲基苯乙烯的无规共聚卤化产物，含至少约 80%，更优选到约 90% 重量的对位异构体，而且其中至少某些存在于苯乙烯单体单元的烷基取代基含卤素。优选的材料的特征是沿聚合物链含无规取向的如下单体单元的异丁烯共聚物：

1. 和 2.



其中 R 和 R′独立地为氢、低级烷基，优选 C_1 到 C_4 的烷基，X 是溴或氯，而其中的共聚物是基本上无环上卤素或聚合物骨架链上卤素。优选 R 和 R′每一个都是氢。存在于聚合物结构中最高约 60% 摩尔的对—烷基苯乙烯可以是上面(2)的卤化结构。

这种材料中最有用的是异丁烯和对—甲基苯乙烯的弹性体共聚物，它含有从约 0.5 到约 20% 摩尔的对—甲基苯乙烯，其中存在于芳环上的最高约 60% 摩尔的甲基取代基含一个溴原子或氯原子，优选溴原子。这些共聚物具有大致均匀的组成分布，以致至少 95% 重量的聚合物的对—烷基苯乙烯含量在聚合物平均对—烷基苯乙烯含量的 10% 以内。它们的特征还在于很窄的分子量分布(Mw/Mn)，小于约 7，更优选小于约 5，优选的粘均分子量范围约 300,000 到最高约 2,000,000，而优选的数均分子量范围约 25,000 到约 1,000,000，用凝胶渗透色谱测定。

共聚物的制备是通过使用路易斯酸催化剂的单体混合物淤浆聚合，随后卤化、优选溴化，在卤素和自由基引发剂如热和/或光和/或一种化学引发剂存在下在溶液中进行。

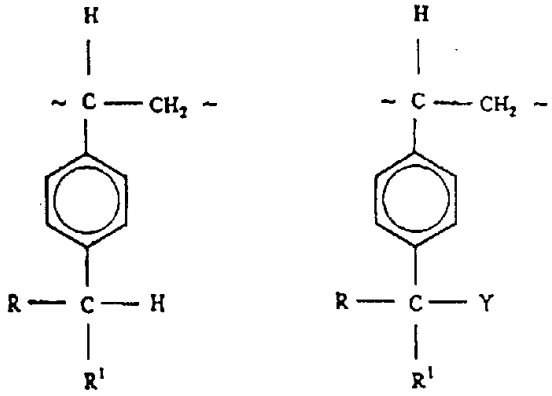
优选的溴化共聚物通常含约 0.1 到约 5% 摩尔的溴甲基，其大多数是一溴甲基，存在于共聚物中的二溴甲基低于 0.05% 摩尔。这些聚合物、其制备方法、其硫化和接枝或从其产生官能化聚合物的方法更详细地公开在美国专利 No. 5,162,445 中，其全部的公开细节以参考文献并入本发明。这些共聚物的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能化衍生物详细地公开于本专利的实施例 112F－1 和 112F－2 中。

上述的亲核取代反应优选在溶液中进行，所用溶剂体系将会溶解卤化异烯烃对—烷基苯乙烯前体共聚物并提供一聚合物和亲核试剂的溶液或分散体，以使前体聚合物的苄卤和亲核试剂间达到紧密接触。合适的溶剂包括苯、甲苯、烷烃如庚烷、己烷、环己烷和含氧溶剂或溶剂混合物如四氢呋喃或其与低级醇的混合物。

反应优选在温和反应条件下进行，以避免交联或胶凝产物的形成并使不希望的副反应降到最低。优选的反应温度范围从约 20 至 100℃。在温和的反应条件下使用亲核试剂的 翁盐作反应物，如四丁基铵盐，有利于目的反应产物的形成。

可用来形成亲核试剂的酸类是含有与羰基共轭的烯不饱和键的那些，如丙烯酸、甲基丙烯酸、山梨酸、肉桂酸等等，以及它们的混合物。产生的反应产物可称为含至少约 80% 重量的含 4 到 7 个碳原子的聚合异烯烃和从约 0.05 到最高约 20% 重量的含无规分布其中的下述结构的混合物的芳族单体单元的无规共聚物：

(a) 和(b)



其中 R 和 R′独立地选自氢和 C_1 到 C_4 的烷基，而 Y 如上所定义。优选 R 和 R′每一个都是氢。

本发明更优选的酯官能化共聚物产物通常含约 0.05 到 10% 摩尔的上述(b)所定义的单体单元，更优选从约 0.1 到 5% 摩尔的这种单元。亲核取代反应在一定条件下进行，其中基本上所有的、例如大

于99%的存在于前体共聚物的苄卤原子被亲核试剂取代。产生的官能化共聚物衍生物的特征是基本上无卤素或降低了卤素含量。

在聚合物中存在的所有卤素被基本上完全取代后，得到的产物叫三元共聚物。更优选的材料是含至少约95%摩尔的聚异丁烯，其余为对—甲基苯乙烯占主要的和4－(丙烯酰氧基－甲基)苯乙烯、4－(甲基丙烯酰氧基－甲基)苯乙烯、4－(肉桂酰氧基－甲基)苯乙烯或4－(2,4－己二烯酰氧基－甲基)苯乙烯占次要的混合物聚合的三元共聚物。

小量的稳定化亲核试剂如4－羟基二苯甲酮也可作为反应成份在亲核反应介质中存在。这些试剂在反应条件下也会取代某些卤素，得到沿聚合物链苄基二苯甲酮醚键，它倾向于增高聚合物对氧化降解的稳定性。反应了的二苯甲酮通常占聚合物的约0.05到0.25%摩尔。

本发明的轮胎内衬组合物也可能含其它的用于轮胎内衬中的成分，如填充物、增塑剂油(加工油)和硫化剂。组合物还可任意地含有一种或更多高度不饱和橡胶的混合物，它倾向于进一步促进轮胎内衬和轮胎胎体表面间的连接。

合适的填充物材料包括炭黑，如槽法炭黑、炉法炭黑、热黑、乙炔黑、灯黑等等。最优选增强级炭黑。填充物也可包括非增强材料，如二氧化硅、粘土、碳酸钙、滑石、钛白等等。存在于内衬中的填充物通常在从约20到约45%的组合物总重量的水平上，更优选从约25到40%重量。

合适的增塑剂油包括脂肪酸酯或烃的增塑剂油，如链烷或环烷石油润滑油。优选的增塑剂油是链烷石油润滑油。合适的烃的增塑剂油包括具有如下一般特性的油类。

性质	优选	最低	最高
60°F(15.5℃)API′比重	15－30	10	35
闪点°F	330－450	300	700
(开杯法)	(165－232℃)	(148℃)	(371℃)
倾点°F	－30 至＋30 (－34 至－1℃)	－35 (－37℃)	60 (15℃)
100°F(38℃)SSU	100－7,000	50	20,000

油是一任选成分并且在组合物中的含量占组合物总重量的0%到约25%,更优选约5%到20%重量。

用于硫化内衬组合物的硫化体系包括合适的有机过氧化物、氧化锌和含硫加速硫化体系。

合适的过氧化物的例子包括二烷基过氧化物类,缩酮过氧化物类、芳烷基过氧化物、过氧醚类和过氧酯类。优选的过氧化物包括二异丙苯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、二甲基二叔丁基过氧己烷和类似的已知自由基引发剂。过氧化物的量通常为每百份重组合物中的硫化聚合物,约1%到约10%,优选是可约1.5%到6%。

可在本发明中用作硫化剂的加速硫硫化体系包括硫或硫和含硫促进剂和/或酚醛树脂的混合物。合适的促进剂包括苯并噻唑基二硫化物、N－氧联二乙基苯并噻唑－2－亚磺酰胺、2－巯基苯并噻唑、烷基酚二硫化物、烷基秋兰姆硫化物、间—亚苯基双马来酰亚胺、N、N′－二芳基胍、二烷基和二芳基二硫代氨基甲酸盐,和类似物质。

合适的二烷基二硫代氨基甲酸盐包括二烷基二硫代氨基甲酸的锌、铋、镉、铜、铅、硒和碲盐,其中的烷基含1到5个碳原子,亚戊基二硫代氨基甲酸的基啶 翁和其混合物。

合适的二芳基硫代氨基甲酸盐包括二芳基二硫代氨基甲酸的

锌、铋、镉、铜、铅、硒、碲盐，和其混合物。

合适的烷基秋兰姆硫化物包括二－亚戊基秋兰姆四硫化物、四丁基秋兰姆二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物、四甲基秋兰姆一硫化物、四苄基秋兰姆二硫化物，和其混合物。

通常加入到组合物中的硫和硫化促进剂的水平范围是基于存在于组合物中的弹性体重量的约0.5%到约8%重量。

加速硫硫化体系优选作为在也含氧化锌或其等同物作为辅助硫化剂的硫化体系的共硫化剂。通常这样体系中的氧化锌用量为每100份重弹性体约0.2到约7份。本发明提供了特别好的低硫化恢复性，其中存在的氧化锌的水平在每百份重弹性体约0.5到约5.0份。

一种特别优选的硫化体系含一种过氧化物或一种过氧化物的混合物，它们用以与氧化锌或氧化锌、硫和2、2′－巯基苯并噻唑基二硫化物(MBTS)硫化促进剂的混合物共同使用。

加入到组合物中的硫化剂通常在基于组合物中弹性体含量的约1到约10%重量的水平上。

组合物也可使用如下进一步叙述的高能辐射硫化或部分硫化。

可与官能化共聚物共混的合适的多种高度不饱橡胶包括天然橡胶、丁基橡胶、卤丁橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、丁二烯与最高约35%重的苯乙烯或丙烯腈的共聚物，和其混合物。这些弹性体，当其存在时，可占组合物中橡胶含量的至多50%重量，更优选约5%到30%重量。

弹性体官能化共聚物或其与一种或多种高度不饱和橡胶的共混物通常构成全部内衬组合物的约40到80%重量，更优选约40到70%重量和最优选约45到65%重量。

组合物中也可含本技术领域已知的其它的橡胶复合添加剂，包括增粘剂、抗氧化剂、稳定剂、橡胶加工助剂、颜料和其混合物。合适的抗氧化剂包括位阻酚、氨基酚、氢醌、某些胺缩合产物等等。优选的加工助剂是脂肪酸、低分子量聚乙烯、蜡和其混合物。一种优选的脂肪酸是硬脂酸。其它脂肪酸的混合物也可与硬脂酸一起使用。合

适的增粘剂包括石油树脂、苯并呋喃—茚树脂、萜烯—苯酚树脂和二甲苯/甲醛树脂。

轮胎内衬组合物可通过使用常规的混合技术制备，包括如捏和、轧制、压出机混合、密闭式混合(如用 Banbury®混合机)等等。混合的顺序和使用的温度对一个熟练的橡胶配料者是熟知的，目的是在高聚物基质中分散填充物、活化剂和硫化剂而没有过度热积累。一个有用的混合方法使用 Banbury 混合机，其中加入共聚物橡胶、炭黑和增塑剂并让组合物混合所希望的时间或到一特定的温度，以使各成份获得充分的分散。要不然，橡胶和部分的炭黑(例如三分之一至三分之二)混合短时间(例如大约 1 到 3 分钟)，随后加入其余的炭黑和油剂。混合在高旋转速度持续约 5 到 10 分钟，其间混合的成分达到约 140℃的温度。随着冷却，各组分在第二步中在橡胶磨机或在 Banbury 混合机中混合，在此其间硫化剂和任选的促进剂在比较低的温度如约 80 到约 105℃彻底而均匀地分散，以避免组合物过早地硫化。混合方法的变化对那些精于此技术者是很明显的，而且本发明并不局限于任何特定的混合方法。进行混合是为了彻底而均匀地分散所有的组合物成分。

然后，内衬迭层材料通过将复合橡胶组合物压延成具有约 40 到 80 密耳厚的片料，并将片料切割成适当宽度和长度用于内衬的窄条而制备。

在制造过程的这一阶段，片料是一粘性、未硫化的物质，因此可因轮胎制造相关的处理和切割操作而变形和撕开。

一个与本发明的酯官能化共聚物相关的特别有利的特征是含相同成分的组合物可通过使材料经高能辐射而部分硫化。

因此，在发明的另一实施方案中，将压延辊出来的片料暴露于足以部分硫化片料的高能辐射源下一段时间，这样片料表现出改善了的回弹力并提高了对永久形变和撕裂的抵抗性。合适的辐射包括紫外线、电子射线或伽玛辐射，它们的来源如共振变压加速器、Van de Graaf 电子加速器、电子感应加速器、同步加速器、回旋加速器或诸如此类。这些来源的辐射将产生离子辐射，如电子、质子、中子、氘

核、伽玛射线、X 射线、α 粒子和 β 粒子。合适的电子射线辐射剂量范围从约 0.2 兆拉德到约 20 兆拉德，优选从约 1 到 10 兆拉德。合适的紫外辐射剂量范围从约 0.05 到约 2 J/cm^2，优选从约 0.1 到约 1 J/cm^2。

部分硫化所需的辐射量是作为片料厚度和其组成的函数而变化的。然而，重要的是辐射暴露的时间和强度应只是足以片料部分硫化至其操作性质改善这一点为止，而不足以使其过分硫化或硫化片料以致于在内衬单元被层压到轮胎外壳单元上之后很少或没有另外的交联发生，产生的层压结构易受硫化条件的影响。

然后内衬就可作为空气轮胎制造中的元件使用。空气轮胎由多层的层压结构组成，包括含外胎面和侧壁单元的外层表面、由很多含嵌入橡胶基质中的轮胎增强纤维(如人造纤维、聚酯、尼龙或金属丝)的线网层组成的中间胎壳层和层压到胎壳层内表面的内衬层。轮胎通常是使用上述各层在轮胎成形辊上制成的。未硫化的轮胎在辊上制成后，未硫化轮胎放入具有可充气的轮胎成形软外壳的热模中，使其成形并通过技术上熟知的方法加热到硫化温度。硫化温度范围通常从约 100℃到约 250℃，更优选从 150℃到 200℃，时间可从 1 分钟到几小时，更优选从约 5 到 30 分钟。组合轮胎的硫化导致轮胎总成所有单元的硫化，例如内衬、胎壳和外胎面/侧壁层，并增进了这些单元间的粘着力，导致一个硫化的、由多层组成的不可分的轮胎。

本发明的轮胎内衬组成可用于生产机动车轮胎内衬，如卡车轮胎、公共汽车轮胎、小客车、摩托车轮胎、越野轮胎，等等。本内衬组成改善的对热老化的抵抗性使其特别适合用于卡车轮胎，增加轮胎修补的可能性。

下面的实施例是说明发明的。实施例中所用的材料如下：

MA－IPMS ——一种如在实施例 A 中制备的共聚物并且含约 97.5% 摩尔的异丁烯、1.8% 摩尔的未取代对—甲基苯乙烯、约 0.33% 摩尔的苯乙烯的 4－(甲基丙烯酸－甲基)酯和 0.05% 摩尔的起内部稳定剂作用的二苯

甲酮。

FLEXON^{TM}876 ——来自 Exxon 化学公司的石蜡操作油剂。

STRUKTOL^{TM}40MS ——沥青质脂肪酸操作酸。

ESCOREZ^{TM}1102 ——烃基树脂增粘剂。

MBTS ——2,2′——巯基苯并噻唑二硫化物。

HVA－2 ——N、N′间－亚苯基双马来酰亚胺促进剂。

SBR ——丁二烯和苯乙烯溶液聚合共聚物。

BROMOBUTYL2255 ——异丁烯和异戊二烯的溴化共聚物，含2%摩尔的异戊二烯和2%重量的溴。

CHLOROBUTYL1068 ——异丁烯和异戊二烯的氯化共聚物，含1.7%摩尔的异戊二烯和1.2%重量的氯。

FEF－N550 ——增强炭黑

GPF－N660 ——增强炭黑

DDBPH ——二甲基二叔丁基过氧已烷。

实施例 A

一安装有架空搅拌、连接软管和隔膜的带玻璃外壳的5000ml反应器用氮气清洗。在室温氮气氛下，容器中装入甲苯(3100ml)和475g基底异丁烯/对—甲苯乙烯/对—溴甲基苯乙烯的三元共聚物，含2.4摩尔百分数的总对—甲基苯乙烯、包括1.05摩尔%的对—溴甲基苯乙烯，并具有门尼粘度65(1＋8分钟，125℃)。基础三元共聚物在室温下搅拌过夜溶解。甲基丙烯酸的四丁基铵盐是在另一个烧瓶中制得的，向烧瓶中装入123.6ml氢氧化四丁铵(1.0M的甲醇中)、110mmol甲基丙烯酸、5.15mmol4－羟基二苯甲酮和100ml异丙醇(IPA)，室温下回荡烧瓶中的物质，得到水白色的澄清溶液。然后这一溶液在循环浴温83℃时加入含有溶解了基础三元共聚物的烧瓶中。45分钟后，使浴温升至95℃并使之进行7.5小时。然后浴温降至70℃，经过2.5小时的时间后，使反应冷却。带淡黄色的粘稠溶液骤冷并用在1000ml蒸馏水中的10ml HCl洗涤，随后用H_2O/IPA(70:30)洗5到6次。高聚物通过沉淀到异丙醇中而分离，并在

1mmHg 和 80℃ 真空干燥 48 小时。回收物质的溶液粘度与起始物质完全相同，官能化高聚物的^{1}HNMR(400MHz, $CDCl_3$)分析表明苄基溴的定量转化。NMR 分析结果显示高聚物中约 0.33 到 0.35% 摩尔的甲基丙烯酸酯和 0.05% 摩尔的二苯甲酮官能度。

实施例 1－8

具有表 1 所示组成的内衬料配方是通过除硫化剂之外的所有成分在 Banbury 混合机中形成的紧密混合物制备的。混合物料在 150℃ 从 Banbury 混合机中倾卸，然后加入硫化剂，混合在约 100℃ 在两辊磨上持续混合约 10 分钟。两个对照配方也按此方法制备，对照 A 含溴丁橡胶和对照 B 含氯丁橡胶。

对每一实施例的加压硫化配方和对照配方的物理性质示于表 1。这些性质按照 ASTM－D－412 进行评价。

也测定了对常规的一般用途橡胶胎壳料的剥离附着力。所用的胎壳料含 50 份天然橡胶、25 份聚丁二烯和 25 份 SBR 的混合物，和含 50 份炭黑和常规的加速硫硫化体系。剥离附着力的评价是通过把每一个配方类型的窄条层压到胎壳料的窄条上进行的，在压机下硫化层压结构，然后用英斯特朗机测定粘着强度。对实施例 1－8 组成的粘着试验结果比那些从氯或溴丁橡胶得到的有利。

因此，本发明的组合物提供了基本无卤的有效的内衬材料。

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	对照 A	对照 B
成分										
MA－IPMS	100	100	100	80	80	80	80	80	…	…
SBR	…	…	…	20	20	20	20	20	…	…
溴丁 2255	…	…	…	…	…	…	…	…	100	…
氯丁 1068	…	…	…	…	…	…	…	…	…	100
FLEXON876	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ESCOREZ1102	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
STRUKTOL 40 MS	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
FEF－N550	50	50	50	50	50	50	50	50	…	…
GPF－N660	…	…	…	…	…	…	…	…	50	50
MgO	…	…	…	…	…	…	…	…	0.2	0.2
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
硫化剂										
DDBPH	4	4	…	4	4	…	1	1	…	…
过氧化异丙苯	…	…	2	…	…	2	…	…	…	…
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
MBTS	…	…	…	…	…	…	…	…	1.5	1.5
HVA－2	…	…	1	…	…	1	…	…	…	…
物理性质 于 180℃加压 固化(分钟)	8 分	8 分	8 分	8 分	8 分	8 分	8 分	8 分	10 分	15 分
A 型邵尔硬度	35	31	40	52	46	47	39	36	35	34
100％ Mod., MPa	0.8	0.7	1.0	2.7	1.5	1.9	1.1	0.9	0.8	0.8
300％ Mod., MPa	3.1	2.4	4.2	…	6.1	7.4	4.6	3.4	2.8	2.6
拉伸强度 MPa	9.0	9.3	9.01	8.2	9.3	8.0	10.8	11.5	10.6	9.9
断裂延伸率％	710	825	605	240	420	320	565	730	820	860
剥离附着力于 180℃ 加压固化(分钟)	12 分	12 分	12 分	12 分	12 分	12 分	12 分	14 分	14 分	20 分
2 次测量平均值 (KN/m)	4	3.7	2.5	5.5	5.85	4.2	5.5	6.0	6.7	7.3
破裂类型 I＝接触面破裂 P＝Pluck 类破裂	I	I	I	I	I	I	P	P	I	I