



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108602919 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 201680074306.9  
 (22) 申请日 2016.12.16  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 108602919 A  
 (43) 申请公布日 2018.09.28  
 (30) 优先权数据  
 1562575 2015.12.17 FR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2018.06.15  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/FR2016/053538 2016.12.16  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02017/103544 FR 2017.06.22  
 (73) 专利权人 米其林集团总公司  
 地址 法国克莱蒙-费朗  
 (72) 发明人 N·帕谢科 J·蒂利耶  
 (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 唐瑞庭

(51) Int.Cl.  
 C08F 210/02 (2006.01)  
 C08F 4/54 (2006.01)  
 C08F 236/06 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 US 3803106 A, 1974.04.09  
 WO 2004035639 A1, 2004.04.29  
 EP 2599808 A1, 2013.06.05  
 Mario Bruzzone et al. Ethylene-Butadiene Copolymers Preparation with Modified Vanadium Catalysts. 《Makromol. Chem.》. 1978,  
 Julien Thuilliez et al. ansa-Bis (fluorenyl) neodymium Catalysts for Cyclocopolymerization of Ethylene with Butadiene. 《Macromolecules》. 2009, 第42卷 (第11期),  
 审查员 许喆

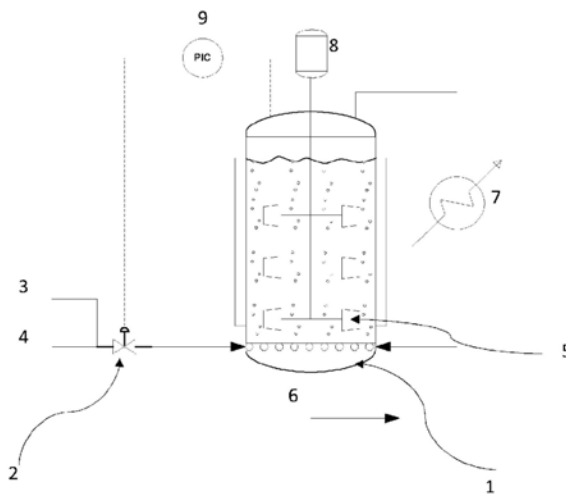
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

均匀微观结构的乙烯和丁二烯共聚物

(57) 摘要

本发明涉及乙烯和丁二烯的共聚物,所述共聚物包含无规分布的乙烯单元和丁二烯单元,相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,所述共聚物中乙烯单元的摩尔分数大于或等于50%,其特征在于,共聚物的微观结构是均匀的。本发明涉及用于制备这种共聚物的方法以及所述共聚物的用途,特别是在用于轮胎的橡胶组合物中的用途。



1. 乙烯/丁二烯共聚物,其包含无规分布的乙烯单元和丁二烯单元,相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,所述共聚物中乙烯单元的摩尔分数大于或等于50%,其特征在于,共聚物的微观结构是均匀的,因此每种单元的摩尔浓度在整个共聚物链上都是恒定的。

2. 根据权利要求1所述的乙烯/丁二烯共聚物,其特征在于,相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,乙烯单元的摩尔分数范围为50摩尔%至95摩尔%。

3. 根据权利要求1所述的乙烯/丁二烯共聚物,其特征在于,相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,乙烯单元的摩尔分数范围为70摩尔%至88摩尔%。

4. 用于制备根据前述权利要求中任一项所述的乙烯/丁二烯共聚物的半连续方法,所述方法包括在催化体系存在下,在搅拌的反应器中,在0°C和200°C之间的温度下,乙烯和丁二烯在烃溶剂中的溶液聚合,其特征在于,聚合在恒定温度和恒定乙烯压力和恒定丁二烯压力下进行,特征在于,将乙烯和丁二烯连续注入至反应器中,并且特征在于,在反应介质中,在聚合的每一时刻,乙烯和丁二烯的浓度都是恒定的。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,连续分析反应介质的组成,并且调节乙烯和丁二烯的注入流速从而在反应介质中保持恒定的乙烯和丁二烯浓度。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,调节乙烯和丁二烯注入流速从而在反应器中保持恒定的乙烯压力和恒定的丁二烯压力。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,乙烯和丁二烯根据预定的流量比注入。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,注入以恒定的乙烯和丁二烯浓度包含乙烯和丁二烯的组合物。

9. 根据权利要求4至8中任一项所述的方法,其特征在于,催化体系包含至少两种成分,一方面包含对应于式(I)的茂金属:



-其中:

Met为包含以下的基团:

o至少一个钪原子或钇原子或一个镧系元素原子,其原子序数范围为57至71,

o至少一个属于卤素基团、酰胺、烷基或硼氢化物基团的单价配体,

o任选地属于醚或胺基团的其他成分,

P为基于至少一个硅原子或碳原子,桥接两个基团Cp<sup>1</sup>和Cp<sup>2</sup>的基团,

Cp<sup>1</sup>和Cp<sup>2</sup>彼此相同或不同,并且选自环戊二烯基、茚基和芴基基团,这些基团任选为取代的或未取代的,

Cp<sup>1</sup>和Cp<sup>2</sup>中的每一个键合至钪原子、钇原子或镧系元素原子,

Cp<sup>1</sup>和Cp<sup>2</sup>都是相同的芴基的情况被排除,

另一方面包含作为助催化剂或烷基化剂的一种或多种有机金属化合物。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述卤素基团为氯、碘、溴、氟。

11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述其他成分为络合分子。

12. 根据权利要求4至11中任一项所述的方法获得的乙烯/丁二烯共聚物,其特征在于,共聚物的微观结构是均匀的。

13. 根据权利要求1至3中任一项或根据权利要求12所述的乙烯/丁二烯共聚物,其为弹性体。

14. 根据权利要求1至3中任一项或根据权利要求12所述的乙烯/丁二烯共聚物,其为半结晶聚合物。

15. 包含根据权利要求1至3或12至14中任一项所述的乙烯/丁二烯共聚物的组合物。

16. 轮胎,其构成元件之一包含根据权利要求15所述的组合物。

## 均匀微观结构的乙烯和丁二烯共聚物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及乙烯/丁二烯共聚物,对于该共聚物整个共聚物链上的微观结构是受控的并且均匀。本发明还涉及用于制备这种共聚物的方法以及该共聚物的用途,特别是在用于轮胎的橡胶组合物中的用途。

### 背景技术

[0002] 基于乙烯和共轭二烯的共聚物根据预期材料的特性对于轮胎应用具有有利的性质,如例如在专利申请WO 2014/082919 A1或WO2014/114607 A1中所描述的。

[0003] 这些共聚物的另一个优点是使用乙烯,乙烯是常见且市售可得的单体,其可通过化石或生物途径获得。

[0004] 这些共聚物的另一个优点是沿着聚合物主链存在乙烯单元,这些单元对氧化或热/氧化降解机制非常不敏感,这使得材料具有更好的稳定性和使用寿命。

[0005] 基于乙烯和丁二烯的共聚物的合成例如描述于专利EP 1 092 731 A1、US 2005/0239639 A1、EP 0 526 955、WO 2005/028526 A1和US2009270578A1中。

[0006] 工业溶液聚合方法通常由三个主要步骤组成:

[0007] 1) 反应混合物的制备;

[0008] 2) 溶液中的单体与催化体系接触的聚合;

[0009] 3) 回收弹性体并循环溶剂,未反应的试剂和反应副产物。

[0010] 制备步骤1) 在于制备单体溶液和催化体系溶液,用于随后将其引入至聚合步骤的一个或多个反应器中。

[0011] 聚合步骤2) 在于混合单体的各种溶液和催化体系的各种溶液以引起单体聚合反应。

[0012] 回收步骤3) 在于将聚合物与溶剂和未反应的化学产品(如单体)分离。溶剂和未反应的化学产品优选循环至制备步骤。然而,在某些情况下,不能设想循环利用。

[0013] 在迄今为止已知的聚合方法中,获得的共聚物的微观结构按其原样设定,或者至多控制为平均微观结构。然而,该微观结构在整个聚合物链上并不均匀,并且特别地取决于进行聚合的方式和相对于每种单体的催化体系活性比。特别是由于如下的事实:对于现有的催化体系,乙烯和丁二烯单体具有不同的插入至生长的聚合物链中的速度,因此观察到组成梯度。

[0014] 本发明特别地涉及不包含任何反式-1,2-环己烷单元的基于乙烯和丁二烯的共聚物。

[0015] 出人意料地,已经发现可以控制乙烯和丁二烯的掺入程度以及整个链的各种单元的均匀性。在这些共聚物中可以发现的各种单元是乙烯单元和丁二烯单元。

### 发明内容

[0016] 本发明的主题为新型的乙烯/丁二烯共聚物。每种乙烯/丁二烯共聚物包含无规分

布的乙烯单元和丁二烯单元,相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,所述共聚物中乙烯单元的摩尔分数大于或等于50%,其特征在于,共聚物的微观结构是均匀的,因此每种单元的摩尔浓度在整个共聚物链上都是恒定的。

[0017] 相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,乙烯单元的摩尔分数范围有利地为50摩尔%至95摩尔%。

[0018] 相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,乙烯单元的摩尔分数范围有利地为70摩尔%至88摩尔%。

[0019] 本发明的另一主题为用于制备根据本发明的乙烯/丁二烯共聚物的半连续方法,其包括在催化体系存在下,在搅拌的反应器中,在0°C和200°C之间的温度下,乙烯和丁二烯在烃溶剂中的溶液聚合,其特征在于,聚合在恒定温度和恒定乙烯压力和恒定丁二烯压力下进行,特征在于,将乙烯和丁二烯连续注入至反应器中,并且特征在于,在反应介质中,在聚合的每一时刻,乙烯和丁二烯的浓度都是恒定的。

[0020] 在一个变体中,连续分析反应介质的组成,并且调节乙烯和丁二烯的注入流速从而在反应介质中保持恒定的乙烯和丁二烯浓度。

[0021] 温度保持恒定。

[0022] 在另一个变体中,调节乙烯和丁二烯的注入流速从而在反应器中保持恒定的乙烯压力和恒定的丁二烯压力。

[0023] 特别地,根据预定的流量比注入乙烯和丁二烯。

[0024] 特别地,注入以恒定的乙烯和丁二烯浓度包含乙烯和丁二烯的组合物。

[0025] 该催化体系有利地包含至少两种组分;一方面,对应于式(I)的茂金属:

[0026]  $[P(Cp^1)(Cp^2)Met]$  (I)

[0027] -其中:

[0028] Met为包含以下的基团:

[0029] o至少一个钪原子或钇原子或一个镧系元素原子,其原子序数范围为57至71,

[0030] o至少一个属于卤素基团(例如氯、碘、溴、氟)、酰胺、烷基或硼氢化物基团的单价配体,

[0031] o任选地属于醚或胺基团的其他成分,例如络合分子,

[0032] P为基于至少一个硅原子或碳原子,桥接两个基团 $Cp^1$ 和 $Cp^2$ 的基团,

[0033]  $Cp^1$ 和 $Cp^2$ 彼此相同或不同,并且选自环戊二烯基、茛基和芴基基团,这些基团任选为取代的或未取代的,

[0034]  $Cp^1$ 和 $Cp^2$ 中的每一个键合至镧系元素原子、钪原子或钇原子,

[0035]  $Cp^1$ 和 $Cp^2$ 都是相同的芴基的情况从本发明中排除,

[0036] 另一方面包含作为助催化剂或烷基化剂的一种或多种有机金属化合物。

[0037] 本发明的另一主题为通过根据本发明的方法获得的乙烯/丁二烯共聚物,其特征在于,共聚物的微观结构是均匀的。

[0038] 在一个变体中,根据本发明的乙烯/丁二烯共聚物为弹性体。在另一个变体中,根据本发明的乙烯/丁二烯共聚物为半结晶聚合物。

[0039] 本发明的另一主题为组合物,特别是包含根据本发明的乙烯/丁二烯共聚物的组合物。在一个变体中,该组合物为橡胶组合物。

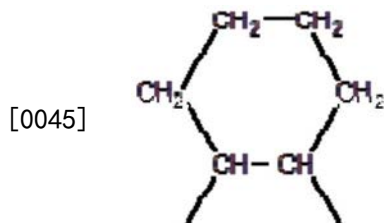
[0040] 本发明的另一主题为轮胎,其构成元件之一包含根据本发明的组合物。

[0041] 在本说明书中,由表述“在a和b之间”表示的任何数值范围代表从大于a延伸至小于b的数值范围(即不包括极限a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间表示从a延伸至b的数值范围(即包括严格极限a和b)。

[0042] 出于本发明的目的,术语“乙烯单元”表示式 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ 的单元。

[0043] 出于本发明的目的,术语“丁二烯单元”表示式 $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$ 的1,4-单元和式 $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2))-$ 的1,2-单元。式 $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$ 的1,4-单元可以是反式或顺式构造。

[0044] 出于本发明的目的,术语“反式-1,2-环己烷单元”表示下式的单元:



[0046] 出于本发明的目的,在表述“显著不含组成梯度”中,术语“显著”旨在表示小于2摩尔%的变化。

[0047] 出于本发明的目的,在表述“浓度相同或几乎相同”中,术语“几乎相同”旨在表示小于2摩尔%的变化。

[0048] 出于本发明的目的,“反应介质”表示反应器内的溶液。

[0049] 出于本发明的目的,表述“恒定温度”旨在表示反应器内小于5°C的温度变化。

[0050] 出于本发明的目的,表述“乙烯压力”表示反应器内乙烯的分压。

[0051] 出于本发明的目的,表述“丁二烯压力”表示反应器内丁二烯的分压。

[0052] 出于本发明的目的,表述“单体压力”表示“乙烯压力”和“丁二烯压力”的压力之和,即在反应器内待聚合的单体的分压之和。

[0053] 没有其他具体说明,表述“压力”表示反应器内的总压力,并且是“乙烯压力”,“丁二烯压力”和反应介质(例如溶剂)的其他成分或适当的惰性气体(例如:氮气)的贡献结果。

[0054] 出于本发明的目的,表述“恒定压力”旨在表示小于0.5巴的压力变化。

[0055] 出于本发明的目的,表述“恒定的乙烯和丁二烯浓度”旨在表示小于0.1mol/l的变化。

## 附图说明

[0056] 图1:根据本发明的第一操作模式进行聚合的示意图。

[0057] 图2:根据本发明的第二操作模式(第一变体)进行聚合的示意图。

[0058] 图3:根据本发明的第二操作模式(第二变体)进行聚合的示意图。

[0059] 这些图中所用缩写的含义:

[0060] CIC:浓度指示控制器

[0061] PIC:压力指示控制器

[0062] FI:流量指示器

[0063] FC:流量控制器。

## 具体实施方式

[0064] 本发明的主题为乙烯/丁二烯共聚物,其包含无规分布的乙烯单元和丁二烯单元,相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,所述共聚物中乙烯单元的摩尔分数大于或等于50%,其特征在于,共聚物的微观结构是均匀的。

[0065] 在聚合的每一时刻,当这些单元中的每一种在链中的浓度相同或几乎相同时,共聚物具有均匀的微观结构。因此,对于这些单元中的每一种,在给定的时刻,浓度与刚好在聚合前后的时刻相同或几乎相同,由此在聚合的任何时刻相同或几乎相同。

[0066] 特别地,在乙烯/丁二烯共聚物中,这些单元中的每一种的摩尔浓度在整个共聚物链上是恒定的。因此,对于限定存在于共聚物链的起始、中间或末端或任何其他位置处链段的连续单元的代表性数量,乙烯单元和丁二烯单元的浓度在每个链段中相同或几乎相同。10个单元的序列可以是代表性数量。

[0067] 有利地,乙烯单元和丁二烯单元的浓度在整个共聚物链上相同或几乎相同。根据所选催化体系的性质和操作条件(特别是单体浓度和压力),可以预先确定每种单元的浓度。

[0068] 与迄今合成的共聚物相反,没有观察到这些单元之一的过量浓度,特别是在链起始或链末端。换言之,微观结构不含或显著不含组成梯度。

[0069] 通过控制共聚物的微观结构使得可以在聚合的任何时刻获得具有相同微观结构的共聚物,使得例如可以在聚合的各个时刻获得相同微观结构的样品。在根据本发明的共聚物中,相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,乙烯单元的摩尔分数大于50摩尔%。相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,范围有利地为50摩尔%至99摩尔%,更有利地为50摩尔%至90摩尔%,甚至更有利地为70摩尔%至88摩尔%,或甚至更有利地为65摩尔%至80摩尔%。

[0070] 根据本发明的一个特别有利的实施例,在乙烯/丁二烯共聚物中,相对于所述共聚物中乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,丁二烯单元的摩尔分数小于50摩尔%。相对于乙烯和丁二烯单元的总摩尔数,丁二烯单元的摩尔分数范围有利地为1摩尔%至35摩尔%。

[0071] 丁二烯单元表示反式或顺式构造的式 $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$ 的1,4-单元和式 $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2))-$ 的1,2-单元。这些单元中的每一种的浓度在整个共聚物链中也将是恒定的。根据所选催化体系的性质和操作条件(特别是单体浓度和压力),也可以预先确定每种单元的浓度。

[0072] 有利地,根据本发明的乙烯/丁二烯共聚物具有范围为1000g/mol至1 500 000g/mol,更优选为60 000g/mol至250 000g/mol的重量Mn。

[0073] 根据本发明的另一个特征,根据本发明的共聚物具有小于2.5的多分散指数。优选地,所述共聚物的 $I_p$ 指数小于或等于2,甚至更优选地,该 $I_p$ 指数小于或等于1.9。与分子量Mn一样,多分散指数 $I_p$ 在本申请中已通过尺寸排阻色谱法(在实施例之前描述的SEC技术)确定。

[0074] 根据本发明的共聚物优选具有小于25°C的玻璃化转变温度 $T_g$ 。更具体地,这些共聚物可以例如具有在-45°C和-20°C之间的温度 $T_g$ 。

[0075] 根据本发明的共聚物有利地为弹性体。

[0076] 本发明的另一主题为用于制备根据本发明的乙烯/丁二烯共聚物的半连续方法,

其包括在反应器中,在合适的催化体系的存在下,在0°C和200°C之间,有利地在0°C和120°C之间的温度下,乙烯和丁二烯在烃溶剂中的溶液聚合,其特征在于,聚合在恒定温度和恒定乙烯压力和恒定丁二烯压力下进行,特征在于,将乙烯和丁二烯连续并以受控的方式注入至反应器中,并且特征在于,在反应介质中,在聚合的每一时刻,乙烯和丁二烯的浓度保持恒定。

[0077] 反应器配备有搅拌装置。

[0078] 因此,根据本发明的方法是受控方法,其中引入的乙烯和丁二烯的量是受控的,所述量特别地根据所选催化体系和期望的微观结构来限定。这种控制使得既可以限定合成的聚合物的微观结构,也可以限定并保持恒定的乙烯压力和丁二烯压力。

[0079] 聚合步骤有利地在溶液中,在合适的催化体系存在下,在连续注入共聚单体乙烯和丁二烯的情况下,在搅拌反应器中根据半连续方法进行,以获得整个链均匀并无规组成的共聚物。

[0080] 由本领域技术人员选择允许合成根据本发明的共聚物的催化体系,从而不会在聚合物链内形成反式-1,2-环己烷单元。该催化体系有利地包含至少两种组分;一方面,对应于式(I)的茂金属:

[0081]  $[P(Cp^1)(Cp^2)Met]$  (I)

[0082] -其中:

[0083] Met为包含以下的基团:

[0084] ○至少一个钪原子或钇原子或一个镧系元素原子,其原子序数范围为57至71,

[0085] ○至少一个属于卤素基团(例如氯、碘、溴、氟)、酰胺、烷基或硼氢化物基团的单价配体,

[0086] ○任选地属于醚或胺基团的其他成分,例如络合分子,

[0087] P为基于至少一个硅原子或碳原子,桥接两个基团 $Cp^1$ 和 $Cp^2$ 的基团,

[0088]  $Cp^1$ 和 $Cp^2$ 彼此相同或不同,并且选自环戊二烯基、茚基和芴基基团,这些基团任选为取代的或未取代的,

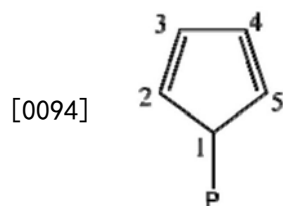
[0089]  $Cp^1$ 和 $Cp^2$ 中的每一个键合至镧系元素原子、钪原子或钇原子,

[0090]  $Cp^1$ 和 $Cp^2$ 都是相同的芴基的情况从本发明中排除,

[0091] ○另一方面包含作为助催化剂或烷基化剂的一种或多种有机金属化合物,所述有机金属化合物为烷基镁、烷基锂、烷基铝或格氏试剂。

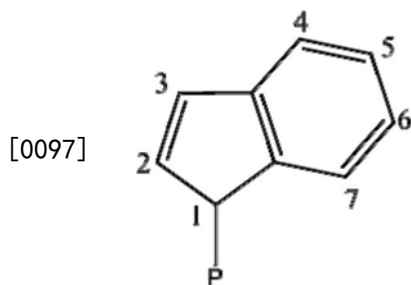
[0092] 作为取代的环戊二烯基、茚基和芴基,可以提及由具有1至6个碳原子的烷基或具有6至12个碳原子的芳基所取代的那些。自由基的选择还取决于可得到的相应分子,这些相应分子为取代的环戊二烯,茚和芴,因为环戊二烯,茚和芴可商购或易于合成。

[0093] 在本专利申请中,在环戊二烯基的情况下,位置2(或5)表示与桥连基P连接的碳原子相邻的碳原子的位置,如下所示。



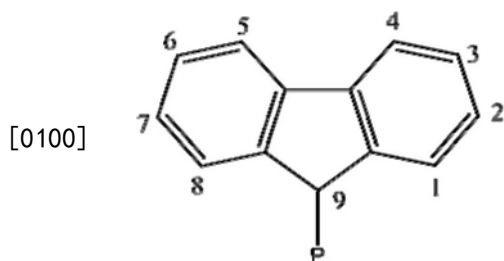
[0095] 作为在位置2和5取代的环戊二烯基,可以更特别地提及四甲基环戊二烯基。

[0096] 在茛基的情况下,位置2表示与桥连基P连接的碳原子相邻的碳原子的位置,如下所示。



[0098] 作为在位置2取代的茛基,可以更特别地提及2-甲基茛基或2-苯基茛基。

[0099] 作为取代的茛基,可以更特别地提及2,7-二(叔丁基)茛基和3,6-二(叔丁基)茛基。位置2、3、6和7分别表示如下所示的环的碳原子的位置,位置9对应于与桥连基P连接的碳原子。



[0101] 有利地,茂金属是镧系茂金属。优选地,镧系茂金属选自化合物 $[\text{Me}_2\text{Si}(3-(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{NdCl}]$ 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(3-(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2]$ 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(3-\text{tBu}-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{NdCl}]$ 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(3-\text{tBu}-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2]$ 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)]$ 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)]$ 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{Nd}(\text{Cl})]$ 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$ 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(2,7-(\text{tBu})_2\text{-Flu})\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$ 和 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(3,6-(\text{tBu})_2\text{-Flu})\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$ ,助催化剂选自二烷基镁化合物如乙基丁基镁或丁基辛基镁。

[0102] 符号“Flu”表示 $\text{C}_{13}\text{H}_8$ 的茛基,符号“MeInd”表示在位置2被甲基取代的茛基。例如在申请EP 1 092 731 A1、US 2005/0239639 A1、EP 0 526 955、WO 2005/028526 A1和US2009270578A1中描述了这种体系。

[0103] 任选地,催化体系可以包含其他成分,所述其它成分选自醚、脂族溶剂或本领域技术人员已知的并且与这种催化体系相容的其他化合物。

[0104] 乙烯和丁二烯的溶液聚合反应在一个或多个平行的反应器中进行。当根据本发明的数个反应器平行时,可以根据制造要求和以与制备试剂的先前步骤和回收聚合物的随后步骤一致的方式来调节时间管理。

[0105] 每个反应器必须确保气相和液相之间的最佳混合水平。例如,可以提及空心杆型的内部搅拌模块和/或用于通过外部回路再循环气相并且注入液相的模块。

[0106] 优选使用能够保持和控制至少15巴的压力,优选至少200巴的压力的反应器。实际上,在整个聚合过程中乙烯压力和丁二烯压力必须保持恒定,以保证整个聚合物链上均匀的微观结构,以及预期的生产率水平。

[0107] 还优选使用具有有效温度控制设备的反应器;例如夹套、气相内部冷凝器、液相热

交换器、外部气体再循环回路中的冷却器。

[0108] 聚合温度有利地在0℃和200℃之间,更有利地在0℃和120℃之间。根据催化体系和待获得的产品来选择聚合温度。对宏观结构和微观结构有影响的温度也是受控的从而在聚合阶段的整个过程中,保持温度在选择的范围之内恒定。

[0109] 在聚合步骤过程中恒定的乙烯压力范围可以有利地为1至100巴。在聚合步骤过程中恒定的丁二烯压力范围可以有利地为1至100巴。

[0110] 根据本发明,单体注入管理系统连接至反应器以保持恒定的乙烯压力和丁二烯压力并由此保证在整个链上不含组成梯度的无规聚合物。

[0111] 在第一操作模式中,该单体注入控制系统可以由测量反应介质中乙烯浓度的装置和测量反应介质中丁二烯浓度的装置组成。因此,根据反应介质组成测量来调节两种单体各自的注入流速。进行这些调节是为了确保反应介质中设定点处的乙烯和丁二烯浓度恒定。

[0112] 因此,在该第一操作模式中,连续分析反应介质的组成,并且调节乙烯和丁二烯的注入流速从而在反应介质中保持恒定的乙烯和丁二烯浓度。

[0113] 在该操作模式中,温度在整个聚合阶段保持恒定。

[0114] 在该操作模式中,丁二烯有利地以液体形式注入。

[0115] 在该操作模式中,乙烯有利地以气体形式注入。

[0116] 作为非限制性实施例,测量装置可以使用红外范围内的吸光度类型的方法,或紫外/可见光范围内的吸光度类型的方法或使用气相色谱法来进行。

[0117] 图1中示出了根据该第一操作模式的反应器的实施例,溶剂进料和催化体系进料管没有被示出。

[0118] 1. 反应器

[0119] 2A和2B. 流量调节阀

[0120] 3. 乙烯进料管

[0121] 4. 丁二烯进料管

[0122] 5. 搅拌装置

[0123] 6. 反应器排空管

[0124] 7. 反应器的外部冷却

[0125] 8. 搅拌装置驱动电机

[0126] 9A和9B. 用于控制反应介质中乙烯和丁二烯浓度的自动控制器。

[0127] 反应器1包括用于测量反应介质中的乙烯浓度和丁二烯浓度的装置(未示出),所述装置分别连接至用于控制乙烯和丁二烯浓度的自动控制器9A和9B,所述自动控制器9A和9B伺服控制由管3供给的乙烯和由管4供给的丁二烯的注入流速。在该数个叶片的情况下,反应器包括搅拌装置5。反应器内的温度在整个聚合阶段保持恒定。

[0128] 在第二操作模式中,乙烯和丁二烯的注入流速是连续的并且被调节以维持反应器中恒定的乙烯压力和恒定的丁二烯压力。

[0129] 在该操作模式中,温度在整个聚合阶段保持恒定。

[0130] 在该操作模式中,通过连续添加乙烯管理反应器内的压力来保持反应介质中乙烯的浓度恒定。具体地,乙烯消耗通过保持反应器内的乙烯压力恒定并通过以可变化的流速

连续注入乙烯来补偿。对于丁二烯也是如此。

[0131] 在第一变体中,根据预定的流量比注入乙烯和丁二烯。因此,单体的注入由反应器的乙烯压力和丁二烯压力以及凭借本领域技术人员可用的各种工具(实验,数字模拟)而已知的流量比来控制,并适用于所用的催化体系。

[0132] 图2中示出了根据该第一操作模式的反应器的实施例,溶剂进料和催化体系进料管没有被示出。

[0133] 1 反应器

[0134] 2A和2B 流量调节阀

[0135] 3 乙烯进料管

[0136] 4 丁二烯进料管

[0137] 5 搅拌装置

[0138] 6 反应器排空管

[0139] 7 反应器的外部冷却

[0140] 8 搅拌装置驱动电机

[0141] 9 自动反应器压力控制器

[0142] 10和11 用于测量流速的装置

[0143] 12 乙烯和丁二烯进料流量比控制器

[0144] 在该操作模式中,丁二烯有利地以液体形式注入。

[0145] 在该操作模式中,乙烯有利地以气体形式注入。

[0146] 反应器1包括用于测量反应器内压力的装置(未示出),该装置连接至用于控制反应器的压力的自动控制器9,所述自动控制器9分别伺服控制由管3和管4供给的乙烯和丁二烯注入流速。通过保持反应器内的总压力恒定来保持乙烯和丁二烯压力恒定。乙烯和丁二烯注入流速(通过打开相应阀门2A和2B来调节并分别通过流速测量装置10和11来测量)还由乙烯和丁二烯进料流速比的控制器12来控制,从而遵守预先建立的流量比。在该数个叶片的情况下,反应器包括搅拌装置5。反应器内的温度在整个聚合阶段保持恒定。

[0147] 在第二变体中,注入以恒定的乙烯和丁二烯浓度包含乙烯和丁二烯的组合物。

[0148] 图3中示出了根据该第一操作模式的反应器的实施例,溶剂进料和催化体系进料管没有被示出。

[0149] 1. 反应器

[0150] 2. 流量调节阀

[0151] 3. 乙烯进料管

[0152] 4. 丁二烯进料管

[0153] 5. 搅拌装置

[0154] 6. 排空管

[0155] 7. 外部冷却

[0156] 8. 搅拌器主轴驱动电机

[0157] 9. 自动反应器压力控制器

[0158] 反应器1包括用于测量反应器内压力的装置(未示出),该装置连接至用于控制反应器的压力的自动控制器9,所述自动控制器9通过阀2分别伺服控制由管3和管4供给的乙

烯/丁二烯预混合物的注入流速。通过保持反应器内的总压力恒定来保持乙烯和丁二烯压力恒定。在该数个叶片的情况下,反应器包括搅拌装置5。反应器内的温度在整个聚合阶段保持恒定。

[0159] 在该操作模式中,丁二烯/乙烯混合物有利地以液体或超临界形式注入。实际上,注入可以在足够高的压力下(特别是52至250巴,更有利地60至100巴)和足够低的温度下(特别是0至50°C,更有利地5至25°C),从而具有液体混合物,目的是调节现有技术的注入条件。

[0160] 溶液聚合方法通常包括三个主要步骤:

[0161] • 步骤1:制备步骤

[0162] • 步骤2:聚合步骤

[0163] • 步骤3:聚合物回收步骤。

[0164] 步骤1:

[0165] 步骤1的目的为:

[0166] • 如有必要,纯化(乙烯和丁二烯)单体和溶剂

[0167] • 制备催化体系溶液。

[0168] 纯化单体和溶剂的技术取决于杂质的性质及其含量。作为非限制性实施例,可以提及可以设想蒸馏或化学吸附技术用于纯化单体或溶剂。

[0169] 作为溶剂,可以提及的一些示例包括C<sub>2</sub>至C<sub>30</sub>烷烃、支化C<sub>4</sub>至C<sub>30</sub>烷烃、环状C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>烷烃、支化环状C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>烷烃、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳族溶剂以及这些产物的混合物。

[0170] 催化体系溶液的制备是困难的步骤,因为这种类型的催化体系不能承受空气或质子产物如水或醇的存在。该制备使用已经从该方法中纯化和/或循环的聚合溶剂进行。

[0171] 步骤2:

[0172] 步骤2包括先前描述的聚合反应。

[0173] 在生产阶段之前,必须对一个或多个反应器进行清洁,以使反应器中存在的杂质水平低于或等于催化剂体系所允许的杂质水平。

[0174] 例如,反应器可以使用在步骤1中纯化的溶剂洗涤,并且可以在洗涤溶剂上测量杂质的水平。

[0175] 在另一附加或替代方式中,通过用烷基铝或烷基镁溶液洗涤来中和对聚合有害的反应器杂质。则反应器是惰性的。

[0176] 生产时间在清洁阶段之后开始。使得可以获得根据本发明的共聚物的时间有利地分为3个阶段:

[0177] • 阶段1) 填充反应器

[0178] 阶段1) 以将选择的量的溶剂或溶剂混合物填充至反应器而开始。该阶段优选在惰性气氛下,在预期的反应温度下并使用根据所需方式的混合体系来进行。

[0179] 然后引入单体,同时粘附介质所需的组合物。当反应器的压力达到所需压力时,单体引入结束。

[0180] 当溶剂和单体在反应器中处于所需压力、温度和单体组成时,则完成阶段1。

[0181] • 阶段2) 聚合

[0182] 阶段2) 以将催化体系溶液以所需的量注入至反应器而开始。

[0183] 根据前述模式之一,聚合阶段以单体的连续进料而持续。

[0184] 为了获得所需的产品,必须控制温度并保持乙烯压力和丁二烯压力恒定。

[0185] 一旦实现所需的单体转化,阶段2循环结束。相应的聚合时间通过本领域技术人员可用的各种工具(实验,数字模拟)来确定,并且适用于催化体系和所使用的实验条件。

[0186] • 阶段3) 出料和停止聚合

[0187] 阶段3在于排空聚合反应器。在反应器排空时,将聚合物溶液与阻聚剂混合以停止聚合反应并使催化体系失活。该阻聚剂可以为导致催化体系失活的醇或任何其他化学化合物。反应停止可以在反应器或外部(其他反应器,管道等)进行。

[0188] 一旦完成阶段3),则聚合步骤结束。

[0189] 步骤3:

[0190] 步骤3) 在于:

[0191] • 根据本领域技术人员已知的任何方法从溶液中回收聚合物并将其与其溶剂分离,从而离析并使其挥发性物质含量小于1重量%,

[0192] • 回收溶剂和未转化的单体,并且如果需要纯化,则完全或部分地将它们循环至步骤1),或者如果不需要纯化,则完全或部分地循环至步骤2)。

[0193] 为此,可以以非限制性方式提及本领域技术人员已知的几种回收技术,例如:

[0194] • 如果在分离条件下可形成两个液相,则通过沉降分离。其中一相富含聚合物,另一相富含溶剂和未反应的单体。如果溶剂,单体和聚合物的混合物允许,则这种技术是可能的,并且从能量角度来看是有利的。该技术通常在步骤2)之后存在;

[0195] • 闪蒸,其在于通过热效应或通过减压作用或两者,通过脱挥发分,将溶剂和未转化的单体与聚合物分离。该技术通常在步骤2) 或者通过沉降分离之后存在;

[0196] • 汽提,其在于通过第三惰性物质(如氮气或蒸汽)的存在将溶剂和未转化的单体与聚合物分离。该步骤可以与热效应结合以提高聚合物的回收率。该技术通常在闪蒸脱挥发分之后存在;

[0197] • 压制干燥,其在于压制弹性体颗粒以提取弹性体颗粒内含有的液体成分。该技术通常在气提步骤之后存在;

[0198] • 挤出/闪蒸,其在于在高压和足够高的温度下压缩聚合物以随后通过闪蒸进行膨胀。这使得可以将几乎所有的溶剂残余物和未转化的单体残余物脱挥发分。该技术通常在压制干燥步骤或闪蒸步骤之后存在;

[0199] • 用流体(优选热流体)干燥,这使得可以除去聚合物中的溶剂残余物和未转化的单体残余物。该技术通常在压制干燥步骤或闪蒸步骤之后存在。

[0200] 在一个优选的操作模式中,从聚合物溶液中回收聚合物通过以下进行:

[0201] 1在一系列闪蒸步骤中浓缩,以获得浓缩至至少15重量%,优选至少20重量%的聚合物溶液,和不含杂质的溶剂和未转化的单体气流。该蒸汽可以循环至步骤2)。

[0202] 2蒸汽汽提以获得具有小于5重量%,优选小于1重量%的烃(溶剂和未转化的单体)含量的聚合物。将富含溶剂、未转化的单体和蒸汽的气流送入步骤1),以通过沉降、蒸馏和/或化学吸附分离而纯化。该步骤之后的聚合物流由水和水饱和的并且烃小于1重量%的聚合物颗粒组成。

[0203] 3过滤聚合物颗粒,然后压制干燥以将挥发性物质(烃和水)的含量降低至小于5重

量%，优选小于3重量%的挥发性物质。

[0204] 4在大于50巴下压缩，在低于250℃下加热，在大气压力下挤出并闪蒸以将挥发性物质含量降低至小于1重量%。

[0205] 5在热干燥空气(～80℃)下干燥，以达到挥发性物质含量的规格，通常小于0.5重量%。

[0206] 本发明的另一主题为通过根据本发明的方法获得的共聚物。该共聚物有利地为弹性体。该共聚物有利地为半结晶聚合物。

[0207] 组合物

[0208] 本发明的另一主题为包含根据本发明的共聚物的组合物。

[0209] 在一个变体中，根据本发明的乙烯/丁二烯共聚物为弹性体。在另一个变体中，根据本发明的乙烯/丁二烯共聚物为具有均匀微观结构的半结晶聚合物。

[0210] 组合物有利地为橡胶组合物，特别是用于制造轮胎的组合物。

[0211] 根据本发明一个有利的变体，根据本发明的共聚物为弹性体。在这种情况下，根据本发明的共聚物特别可用于制备如申请人名下的专利WO 2014/082919 A1或WO 2014/114607 A1中所描述的组合物。如果在组合物中使用任意的其他弹性体，则根据本发明的共聚物构成所有弹性体的主要重量分数；则其占弹性体组合物中存在的所有弹性体的至少65重量%，优选至少70重量%，更优选至少75重量%。同样优选地，根据本发明的共聚物占组合物中存在的所有弹性体的至少95重量% (特别是100重量%)。因此，根据本发明的共聚物的量在65至100phr (重量份/100份总弹性体)，优选70至100phr，特别为75至100phr的范围内。同样优选地，该组合物含有95至100phr的根据本发明的共聚物。

[0212] 根据本发明的组合物还可以包含至少一种(即一种或多种)二烯橡胶作为非热塑性弹性体。

[0213] 术语“二烯”弹性体或橡胶以已知的方式应理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(具有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的弹性体(理解为一种或多种)。

[0214] 根据本发明，二烯弹性体应该理解为意指至少部分由二烯单体产生的任何合成弹性体。更特别地，二烯弹性体应理解为意指通过具有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，共聚物包含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。以下特别适合作为可用于根据本发明的方法中的共轭二烯：1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C1至C5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)、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或2,4-己二烯等。

[0215] 根据本发明的组合物的二烯弹性体优选选自自由聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物组成的二烯弹性体。这种共聚物更优选选自苯乙烯共聚物(SBR、SIR和SBIR)、聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)和天然橡胶(NR)。

[0216] 增强填料

[0217] 当使用增强填料时,可以使用通常用于轮胎制造的任何类型的填料,例如有机填料如炭黑,能够自身增强而无需除了中间偶联剂之外的任何方法的无机填料如二氧化硅,或这两类填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0218] 为了将增强无机填料偶联至弹性体,以已知的方式使用旨在提供无机填料(颗粒表面或颗粒骨料)和根据本发明的弹性体之间的化学和/或物理性质的满意连接的至少双官能的偶联剂(或粘合剂),特别是双官能的聚有机硅氧烷或有机硅烷。

[0219] 各种添加剂

[0220] 根据本发明的橡胶组合物还可以包括全部或部分通常旨在用于轮胎制造的弹性体组合物中的标准添加剂,例如颜料、保护剂如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂、抗疲劳剂、增强或增塑树脂,亚甲基受体(例如酚醛清漆树脂)或亚甲基给体(例如HMT或H3M),例如申请W0 02/10269中所描述的,基于硫或硫给体和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺的交联体系,硫化促进剂、硫化活化剂、助粘剂(例如基于钴的化合物),选自环烷油、石蜡油、MES油、TDAE油、醚增塑剂、酯增塑剂、具有高T<sub>g</sub>,优选高于30°C的烃基树脂的优选非芳族或非常微芳族增塑剂,例如在申请W0 2005/087859、W0 2006/061064和W0 2007/017060中所描述的,以及这些化合物的混合物。

[0221] 本发明的另一主题为轮胎,其构成元件之一包含根据本发明的组合物。

[0222] 本发明的上述及其它特征将通过阅读如下与附录相关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实施方案而得以更好地理解。

[0223] 所用的测量和测试

[0224] 摩尔质量的测定:共聚物的尺寸排阻色谱分析:

[0225] a) 对于在环境温度下在四氢呋喃(THF)中可溶的共聚物,摩尔质量通过尺寸排阻色谱在THF中测定。使用Waters 717注射器和Waters 515HPLC泵以1ml.min<sup>-1</sup>的流速在一系列Polymer Laboratories柱中注入样品。

[0226] 该系列柱放置在45°C的恒温室中,由以下部分组成:

[0227] -一个PL Gel 5μm前置柱,

[0228] -两个PL Gel 5μm Mixte C柱,

[0229] -一个PL Gel 5μm-500Å柱。

[0230] 使用Waters 410折射计进行检测。

[0231] 摩尔质量通过使用由Polymer Laboratories认证的聚苯乙烯标准的通用校准和使用折射计的双重检测以及与粘度计的偶联来测定。

[0232] 虽然不是绝对的方法,但SEC使得有可能理解聚合物的分子量分布。在标准的聚苯乙烯类型商品的基础上,可以测定各种数均分子量(M<sub>n</sub>)和重均分子量(M<sub>w</sub>),并计算多分散指数(I<sub>p</sub>=M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>);

[0233] b) 对于在环境温度下不溶于四氢呋喃的共聚物,在1,2,4-三氯苯中测定摩尔质量。它们首先在热条件下(150°C,4小时)溶解,然后在150°C下以1ml.min<sup>-1</sup>的流速注入至配备有三个Styragel柱(两个HT6E柱和一个HT2柱)的Waters Alliance GPCV 2000色谱仪。

[0234] 使用Waters折射计进行检测。

[0235] 摩尔质量通过使用聚合物实验室认证的聚苯乙烯标准的相对校准来确定。

[0236] 摩尔分数的测定:

[0237] 将参考文章“Investigation of ethylene/butadiene copolymers microstructure by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, Llauro M.F., Monnet C., Barbotin F., Monteil V., Spitz R., Boisson C., *Macromolecules* 2001, 34, 6304-6311”, 对于在本申请中精确使用的 $^1\text{H}$  NMR和 $^{13}\text{C}$  NMR技术的详细描述来确定这些反式-1,2环己烷单元,以及乙烯,1,4-顺式丁二烯和1,4-反式丁二烯单元的摩尔分数。

[0238] 结晶度的测定

[0239] 结晶度测量是通过比较在EBR情况下观察到的熔化焓来进行。在分析DSC(差示扫描量热法)测量的热谱图期间观察到该吸热现象。通过在惰性(氦气)气氛下从 $-150^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的梯度来回扫描进行测量。

[0240] 将对应于吸热(熔化)现象的信号积分,并且结晶度是测得的焓与完全结晶的聚乙烯( $290\text{J}/\text{g}$ )的焓的比值。

[0241]  $\% \text{结晶度} = (\text{测量的焓, 以J/g计}) / (100\% \text{结晶聚乙烯的理论焓, 以J/g计})$

[0242] 玻璃化转变温度的测定

[0243] 在本申请中,通过DSC(差示扫描量热法)技术在Setaram DSC 131仪器上测量玻璃化转变温度 $T_g$ 。使用的温度程序对应于温度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 $-120^\circ\text{C}$ 增加至 $150^\circ\text{C}$ 。可以参考申请W02007/054224(第11页)中描述的方法。

[0244] 实施例

[0245] 实施例-由数字模拟获得的根据本发明的共聚物

[0246] 根据本发明的乙烯和丁二烯的聚合条件假设反应介质中两种单体各自的浓度保持恒定。相对于单体,对于级数大于或等于1的任何反应,本领域技术人员以简单的方式推断出,在整个聚合过程中每种单元插入链中的速率也保持恒定。

[0247] 在本发明描述的催化体系的特别情况下,通过以下等式计算预测的微观结构:

$$[0248] \quad \% \text{单元}_E = \frac{R1 + R3}{R1 + R2 + R3 + R4}$$

$$[0249] \quad \% \text{单元}_B = 1 - \% \text{单元}_E$$

[0250] 其中:

[0251] •  $\% \text{单元}_E$ 是链中乙烯单元的摩尔百分数

[0252] •  $\% \text{单元}_B$ 是链中丁二烯单元(1,4和1,2)的摩尔百分数

[0253] • 如下计算R1至R4

$$[0254] \quad R1 = k_{p1} \% \text{PE}[E]$$

$$[0255] \quad R2 = k_{p2} \% \text{PE}[B]$$

$$[0256] \quad R3 = k_{p3} \% \text{PB}[E]$$

$$[0257] \quad R4 = k_{p4} \% \text{PB}[B]$$

[0258] 其中:

[0259] ●  $k_1$ 至 $k_4$ 是常数

[0260] ●  $[E]$ 、 $[B]$ 是以 $\text{mol}/\text{l}$ 表示的乙烯和丁二烯的浓度

[0261] ●  $\% \text{PE}$ 、 $\% \text{PB}$ 根据以下等式计算:

$$[0262] \quad \% P_E = 1 - \% P_B$$

$$[0263] \quad \%P_B = \frac{\frac{k_{P2}}{k_{P1}} \%B_{dLiq}}{\frac{k_{P3}}{k_{P1}} \%Et_{Liq} + \frac{k_{P2}}{k_{P1}} \%B_{dLiq}}$$

[0264] 其中:

$$[0265] \quad \bullet \%Et_{liq} = [E] / ([E] + [B])$$

$$[0266] \quad \bullet \%B_{dliq} = [B] / ([E] + [B])$$

[0267] 实验测量k2、k3、k4和k5的值,然后与k1相关。

[0268] 该数学模型使得可以预测,根据本发明生产的弹性体的乙烯和丁二烯单元的分布根据常数k1至k4以及液相中乙烯和丁二烯的摩尔组成而变化。

[0269] 在丁基辛基镁存在下由茂金属[Me<sub>2</sub>Si(Cp)(Flu)Nd(BH<sub>4</sub>)(THF)]组成的催化体系的实施例

[0270] 对于该催化体系,根据本领域技术人员已知的方法,进行乙烯和丁二烯的共聚试验,同时在反应介质中保持恒定的单体组成。基于实验测试(基于在文章Angewandte Chemie, Int Ed, 2005年,第44卷,第17期,第2593-2596页中描述的那些)可以确定模型的以下值,但根据本发明的单体的注入流速是受控的。

|        |       |       |
|--------|-------|-------|
| [0271] | k1/k1 | 1.00  |
|        | k2/k1 | 12.66 |
|        | k3/k1 | 13.00 |
|        | k4/k1 | 1.39  |

[0272] 使用上面描述的数学模型和上表中的常数,估计该化学体系可获得的微观结构。下表列出了该特殊情况下的模拟结果示例。

|        | %Et <sub>liq</sub> | %单元 E | %单元 B | %Et <sub>liq</sub> | %单元 E | %单元 B |
|--------|--------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
|        | 1%                 | 8%    | 92%   | 60%                | 51%   | 49%   |
|        | 2%                 | 14%   | 86%   | 70%                | 53%   | 47%   |
|        | 5%                 | 25%   | 75%   | 75%                | 54%   | 46%   |
|        | 10%                | 34%   | 66%   | 80%                | 56%   | 44%   |
| [0273] | 15%                | 39%   | 61%   | 85%                | 59%   | 41%   |
|        | 20%                | 42%   | 58%   | 90%                | 63%   | 37%   |
|        | 25%                | 44%   | 56%   | 95%                | 71%   | 29%   |
|        | 30%                | 45%   | 55%   | 98%                | 83%   | 17%   |
|        | 40%                | 48%   | 52%   | 99%                | 90%   | 10%   |
|        | 50%                | 49%   | 51%   |                    |       |       |

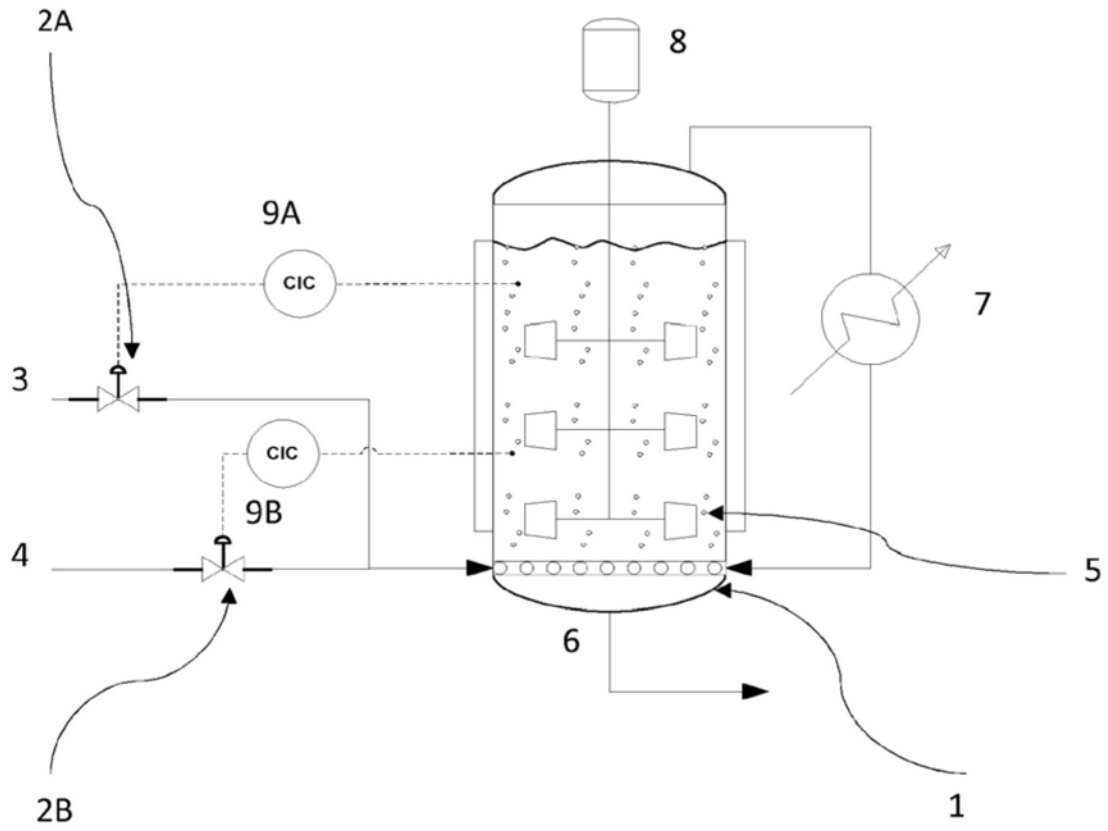


图1

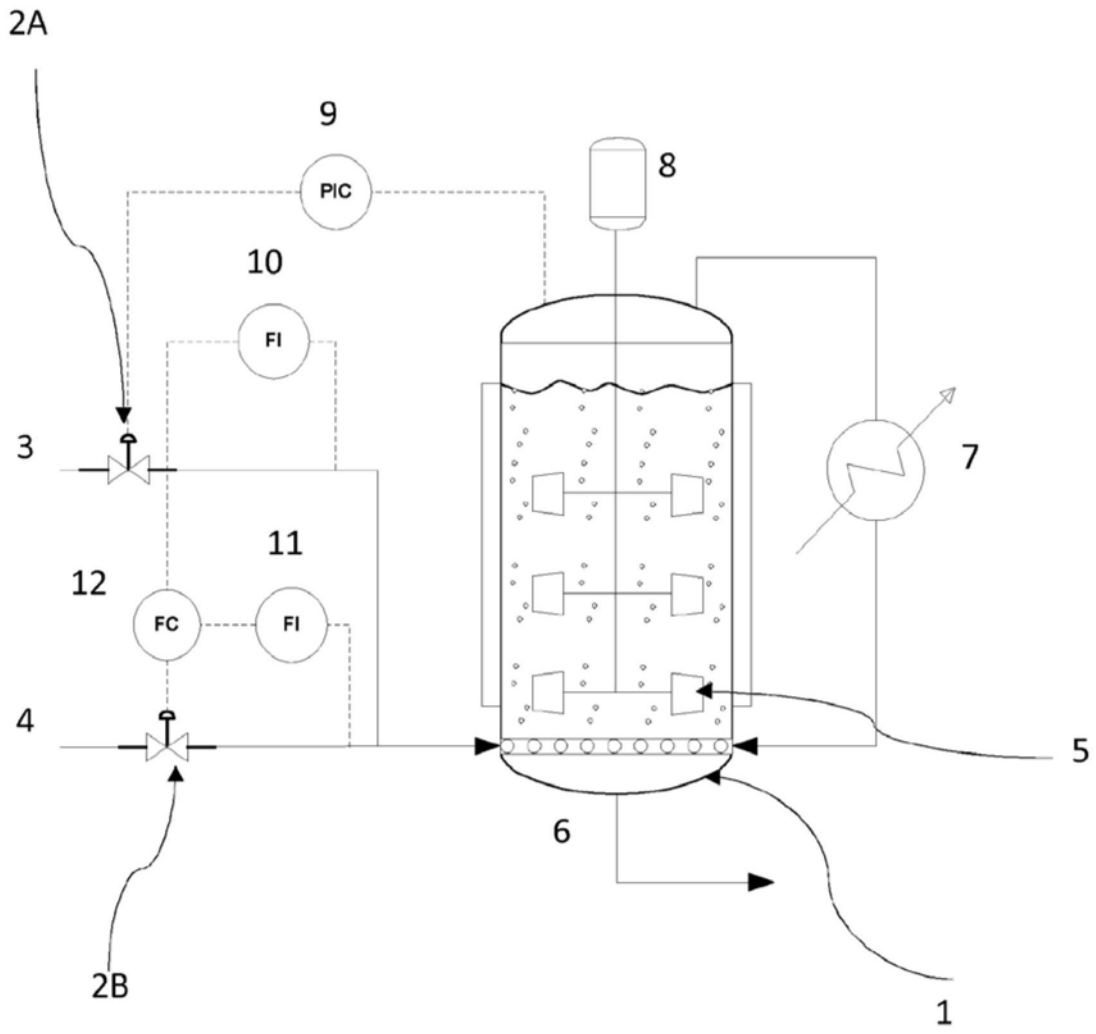


图2

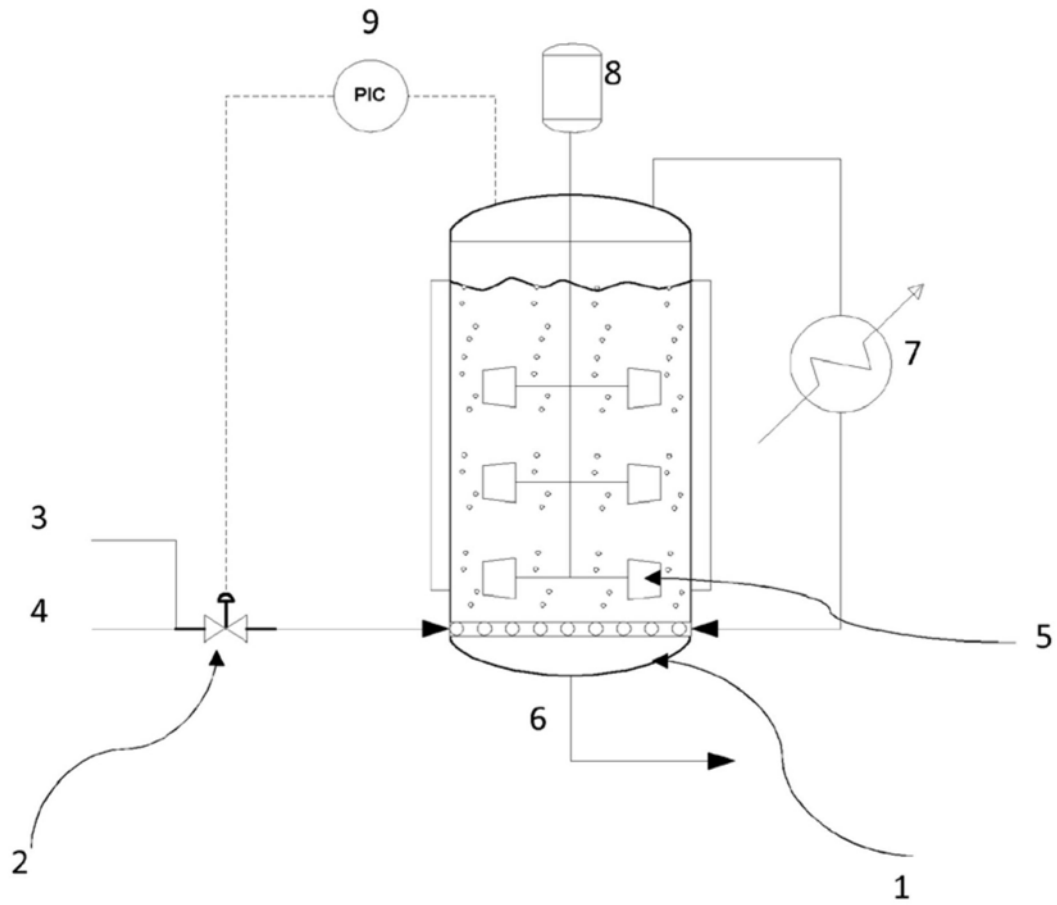


图3