



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482383 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201080038976. 8

C08F 279/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 01

C08L 53/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/222, 477 2009. 07. 01 US

61/222, 310 2009. 07. 01 US

(56) 对比文件

US 5324804 A, 1994. 06. 28, 说明书第 12 栏
第 64 行 - 第 13 栏第 5 行 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

审查员 张旋

2012. 03. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/040784 2010. 07. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/002994 EN 2011. 01. 06

(73) 专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 燕远勇 秦增全 潘晓东

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08F 236/10 (2006. 01)

C08F 2/38 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

通过自由基引发聚合制备羟芳基 - 官能化共
聚体的方法

(57) 摘要

自由基聚合技术可以用于聚合包括一类羟芳
基化合物的单体, 从而提供显示包括但不限于降
低的滞后的期望性能的聚合物。还提供组合物如
其中可以利用该聚合物的硫化橡胶, 和产品如引
入和 / 或由该组合物制造的轮胎组件。

1. 一种提供包括多个羟芳基官能团的聚合物的方法,所述方法包括多种单体的自由基引发聚合,所述多种单体包括

- (1) 至少一种多烯,
- (2) 至少一种由通式 (I) 限定的化合物,



其中 R^1 为具有 1-5 个 -OR 取代基的芳基, R 是保护基团, 和

- (3) 任选的, 至少一种 $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ 乙烯基芳香族化合物,

从而提供下述的聚合物:

当所述聚合物为无规共聚体时, 包括 28-99% 的 A 单元和不大于 1% 的 B 单元,

当所述聚合物为嵌段共聚体时, 包括 8-99% 的 A 单元、不大于 1% 的 B 单元和 1-90% 的 C 单元,

所述 A 单元导致引入所述至少一种多烯, 所述 B 单元导致引入所述至少一种由通式 (I) 限定的化合物, 和所述 C 单元当存在时导致引入所述至少一种乙烯基芳香族化合物, A、B 和 C 单元的总和为 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述多种单体 (3) 中的 $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ 乙烯基芳香族化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中所述聚合物包括 20%-50% 的 C 单元。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的方法, 其进一步包括将所述聚合物与含杂原子化合物反应从而提供末端官能团至所述聚合物。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的方法, 其中所述聚合物包括构成邻接的嵌段的至少 3 个 B 单元。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中所述邻接的嵌段距所述聚合物的末端不多于 6 个聚合物链原子。

7. 根据权利要求 1-3 任一项所述的方法, 其进一步包括将所述保护基团水解。

8. 根据权利要求 1-3 任一项所述的方法, 其中所述通式 (I) 化合物包括至少两个 -OR 取代基。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述通式 (I) 化合物在所述芳基的环的 3 和 4 位处包括 -OR 取代基。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述芳基为苯基。

通过自由基引发聚合制备羟芳基-官能化共聚体的方法

背景技术

[0001] 良好的牵引力和耐磨性为轮胎胎面的首要考虑事项；然而，机动车辆燃油效率涉及关于其滚动阻力最小化的争论，在轮胎运转期间所述滚动阻力与滞后和生热性的降低相关联。这些考虑在很大程度上竞争并且有些矛盾：由设计为提供良好的道路牵引力的组合物制成的胎面通常显示增大的滚动阻力，反之亦然。用于降低滞后的努力不应当妥协牵引性，特别是在潮湿条件下的牵引性能，结合例如以下多种复合因素的性能：由路面不平整导致的胎面橡胶变形、排水速率、在橡胶和路面之间的界面处可能的粘合相互作用、以及填料颗粒和路面成分之间的可能的相互作用。

[0002] 胎面组合物通常包含一种或多种弹性体和一种或多种补强材料例如粒状炭黑和二氧化硅；参见，例如，The Vanderbilt Rubber Handbook，第 13 版（1990），第 603-04 页。通常地选择一种或多种填料、一种或多种聚合物和添加剂以提供期望的性质可接受的妥协或平衡。确保一种或多种补强填料很好地分散于整个（一种或多种）弹性材料中既提高加工性又起到改进物理性质的作用。填料颗粒的分散可以通过增强它们与一种或多种弹性体的相互作用和 / 或降低它们彼此的相互作用来改进。

[0003] 增强颗粒分散的一种方法是通常是在末端借助活性（例如，阴离子引发的）聚合物与官能化封端剂的反应，通过一种或多种弹性体的化学改性；参见，例如美国专利 3,109,871、4,647,625、4,677,153、5,109,907 和 6,977,281，以及在此引用的参考文献和引用这些专利的在后公开。

[0004] 近来的方法涉及与包括包含多个羟基官能团的芳基的化合物的官能化，该方法具有在通常的填料颗粒如二氧化硅和炭黑、以及非常规的矿物颗粒如各种金属氧化物和氢氧化物的情况下为有效的优点；参见 WO 09/086490PC T/US2008/088384。该方法还显示提供甚至在潮湿条件下也显示良好的牵引性的硫化橡胶的证据。

[0005] 在阴离子引发和配位催化作为可能的增长技术的情况下，在 WO 09/086490 中描述的官能化聚合物被认为能够经由溶液技术制备。然而，某些种类的单体难以或者不可能通过这些增长机理聚合。因此，仍然期望制备包括链节的聚合物的可选择的方法，所述链节源自引入包含具有多个羟基部分的芳基的化合物。

发明内容

[0006] 具有期望性能的硫化橡胶可以从采用聚合物的化合物获得，所述聚合物包括包含羟基的芳基官能团。此类聚合物提高与常规的和非常规的填料两者的相互作用。

[0007] 这里提供的是提供包括衍生自一类羟芳基化合物中的一种或多种成分的链节的聚合物的方法。该方法涉及多个单体的自由基引发。要聚合的单体可以包括至少一种包含具有至少一个和优选地多于一个直接键合的羟基和 / 或其中 R 是可水解的保护基团的 -OR 部分的芳基的单体。可选地，所得的“活性”聚合物可以与封端化合物反应。

[0008] 该方法可以包括其中各个保护基团水解从而提供具有至少一个直接键合的羟基的一个或多个芳基的额外反应步骤。该额外的步骤可以包括“活性”聚合物与一种或多种封

端化合物的反应。该方法可以导致包括多个 A 链节单元和至少一个 B 链节单元的聚合物, A 链节单元包括烯键式不饱和键, B 链节单元包括具有一个或多个直接键合的羟基的侧芳基(在 R 部分水解之后);也可以任选地包括其它类型的链节。当在所得聚合物中包括多于一个 B 链节时, B 链节可以为分离的或者邻接的, 即, 形成嵌段。如果存在 B 单元的嵌段, 其可以相对地接近聚合物的末端, 即, 距末端单元不多于 6 个、4 个或 2 个聚合物链原子。衍生 B 链节的一种或多种单体的选择性引入可以控制所得的 B 链节沿着聚合物链的位置。例如, 一种或多种 B 单元可以在其它单体已经完成聚合之后、任选地接着猝灭或者与能够提供额外的末端官能团至聚合物的化合物反应来引入至聚合物。

[0009] 还提供了使用这些种类的聚合物、其中可以利用这些组合物的组合物如硫化橡胶、和引入和 / 或由这些组合物制造的产品如轮胎组件的方法。

[0010] 在某些实施方案中, 要聚合的单体可以包括一种或多种多烯, 其部分或全部可以为共轭二烯。在这些和其它实施方案中, 聚合物还可以包括乙烯基芳香族链节, 该链节优选地沿着聚合物链基本上无规地引入有共轭二烯链节。

[0011] 聚合物可以采取任何多种构造, 包括基本上线性的、支化的、星型的, 等。特别地, 但是不完全地, 当聚合物是基本上线性的时, 其可以包括官能化化合物的残基作为末端部分, 其一个实例是包括至少一个具有一个或多个羟基和 / 或 -OR 部分的芳基的化合物。

[0012] 不论构造或者无规化程度如何, 发现这些类型的聚合物显示优异的与包括炭黑和二氧化硅以及非常规填料如无机氧化物和氢氧化物以及粘土等多种粒状填料的相互作用。

[0013] 对于本领域普通技术人员而言, 本发明的其它方面由以下描述将显而易见。为助于理解该描述, 随后提供一些定义, 这些定义意图用于全文除非上下文明显指出相反的含义:

[0014] “聚合物”意指一个或多个单体的聚合产物, 包括均聚物、共聚物、三聚物、四聚物等;

[0015] “链节”或“链节单元”意指来源于单一反应物分子的聚合物部分(例如, 乙烯链节具有通式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

[0016] “共聚物”意指包含来源于两种反应物(典型地单体)的链节单元的聚合物, 并且包含无规、嵌段、链段、接枝等共聚物;

[0017] “共聚体”意指包括来源于至少两种反应物(典型地单体)的链节单元的聚合物, 并且包括共聚物、三聚物和四聚物等;

[0018] “无规共聚体”意指具有来源于以主要地非重复方式引入的各种构成单体的链节单元和基本上没有嵌段即 3 个以上相同链节的链段的共聚体;

[0019] “取代的”意指含有不干预所讨论的基团预期目的的杂原子或官能团(例如, 烷基);

[0020] “直接键合的”意指没有间隔原子或基团共价连接的;

[0021] “多烯”意指具有位于其最长部分或链中的至少两个双键的分子(通常地单体), 并且特别包括二烯和三烯等;

[0022] “聚二烯”意指包含来自一个或多个二烯的链节单元的聚合物;

[0023] “phr”意指基于 100pbw 橡胶的重量份 (pbw);

[0024] “残基”意指与另一分子反应后残留的分子部分, 无论作为反应的结果是否获得或

失去任何原子；

[0025] “芳基”意指苯基或者多环芳香族残基；

[0026] “保护基团”意指这样的基团：(1) 在第一组反应条件下，对于羟基官能团的氧原子为充分反应性的，其能够取代该基团的 H 原子，(2) 对于自由基聚合物和用于提供其的引发剂是非反应性的，并且任选地，(3) 在与第一组反应条件不同的第二组反应条件下可以由 H 原子取代；

[0027] “树胶 (gum) 门尼粘度”是在添加任何填料之前未固化的聚合物的门尼粘度；

[0028] “化合物门尼粘度”是特别地包括未固化的或部分固化的聚合物和粒状填料的组合物的门尼粘度；

[0029] “活性”指的是来源于其中基本上没有链转移和基本上没有链终止的聚合的聚合物；

[0030] “末端”意指聚合物链的末端；以及

[0031] “末端部分”意指位于末端的基团或官能团。

具体实施方式

[0032] 从前述发明内容显而易见，该方法可以涉及任何多种可能的变换或其组合，并且可以以各种方式表征所得的聚合物。通常，该聚合物包括多烯链节和一种或多种前述 B 链节单元。在至少某些实施方案中，该聚合物也可以包括直接键合的侧芳基。

[0033] 以下描述包括至少一个 B 链节的聚合物的生产和使用，所述 B 链节即包括具有至少一个直接键合的羟基和 / 或 OR 基团的侧芳基、优选地苯基的单元。在存在多于一个 B 链节单元的情况下，它们可以为彼此非相邻的或者可以构成聚合物的嵌段。在一些实施方案中，B 单元的嵌段可以为距聚合物的末端在 10、8、6、4 或者甚至 2 个聚合物链原子之内。在一些描述的实施方案中，所得的聚合物包括多个 A 链节和任选地多个 C 链节，所述 A 链节即烯烃单元（其中部分或全部可以来源于一种或多种二烯、特别是一种或多种共轭二烯，例如 1,3- 丁二烯），所述 C 链节即包括侧芳基、特别是苯基的单元。各个 A、B 和 C 链节可以来源于烯属不饱和单体的引入。此外或者可选择地，该聚合物可以包括来自其它种类的烯属不饱和单体如乙烯基芳香族单体的链节。

[0034] A 链节通常来自于多烯的引入，特别是三烯（例如，月桂烯）和二烯，特别是 C₄-C₁₂ 二烯甚至更特别地共轭二烯如 1,3- 丁二烯、1,3- 戊二烯、1,3- 己二烯、2,3- 二甲基 -1,3- 丁二烯、2- 乙基 -1,3- 丁二烯、2- 甲基 -1,3- 戊二烯、3- 甲基 -1,3- 戊二烯、异戊二烯、4- 甲基 -1,3- 戊二烯和 2,4- 己二烯等。部分或全部 A 链节可以来源于一种或多种二烯，特别是一种或多种共轭二烯，例如 1,3- 丁二烯。在一些实施方案中，基本上全部（即，至少 95%）多烯可以为二烯，特别是共轭二烯。

[0035] 多烯可以以多于一种的方式引入聚合物链中。特别地对于轮胎胎面的应用，控制这种引入方式可以为期望的，以下讨论用于实现该控制的技术。为了一些最终用途的应用，以基于多烯的总摩尔的数字百分率给出的、具有约 8 至约 80%，任选约 15% 至 65% 的全部 1,2- 微结构的聚合物链可以为期望的。认为基于多烯的总摩尔，具有不大于约 50%，优选不大于约 45%，更优选不大于约 40%，甚至更优选不大于约 35% 和最优选不大于约 30% 的全部 1,2- 微结构的聚合物为基本上线性。

[0036] 该聚合物链还可以包括能够由 C 链节提供的侧芳族基团,特别是衍生自乙烯基芳烃,特别是 C_8-C_{20} 乙烯基芳烃如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和乙烯基萘的那些。当与一种或多种多烯一起使用时,C 链节可构成聚合物链的约 1 至约 70%、约 10 至约 60%、或约 20 至约 50%;无规的微结构可以在例如用于轮胎胎面的制造中的橡胶组合合物中提供特别的益处。当期望嵌段共聚体时,C 单元可以构成聚合物链的约 1 至约 90%、通常地约 2 至约 80%、通常约 3 至约 75%和典型地约 5 至约 70%。

[0037] 示例性共聚体包括其中将一种或多种共轭二烯用于提供 A 单元的那些,即聚二烯;在这些之中,1,3-丁二烯可以为多个中之一或者仅采用聚二烯。当期望 C 单元时,它们可以由苯乙烯提供从而提供例如 SBR。在各个前述种类的示例性共聚体中,也可以包括一个或多个 B 单元。

[0038] B 单元包括包含一个或多个直接键合的羟基、优选地至少两个羟基的侧芳基。因为羟基的 H 原子是活性的并且能够干扰某些聚合过程,所以所述一个或多个 B 单元可以由包括 R 基团的化合物提供,所述 R 基团在当聚合烯属不饱和单体时所采用的条件类型中是非反应性的,但是稍后通常通过水解或类似反应可以去除的基团,从而提供期望的羟基。采用的一种或多种特定类型的保护基团不应当干扰聚合过程,并且为了提供羟基所采用的去保护过程不应当破坏源自 A 单元的存在的聚合物中的烯键式不饱和键或者另外的与其反应。非限定性的一类有用的保护基团是三烷基硅氧基团,其可以通过将羟基与三烷基甲硅烷基卤化物反应提供。尽管以下实施例采用叔丁基二甲基硅氧基,但是也可以使用其它如乙缩醛、叔丁基醚和 2-甲氧基乙氧基醚等。

[0039] 在芳基、通常地苯基、各个 B 单元的基团上的羟基和 / 或 OR 基团的数量不需要是相同的。当数量是相同的时,羟基或 OR 基团不需要在这些环上的相同位置处。使用苯基作为代表性芳基,相对于苯基结合至聚合物链的点,单一的羟基或 OR 基团可以位于苯环上的邻、间或对位,而多个羟基或 OR 基团可以设置在苯环的 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-、3,6-、2,3,4-、2,3,5- 等。

[0040] B 单元通常地由包括直接连接至其芳基、通常的苯基、环的一个或多个羟基和 / 或产生羟基的基团的乙烯基芳香族化合物提供。此类化合物可以由以下通式表示

[0041] $CH_2 = CHR^1(I)$

[0042] 其中 R^1 是芳基,特别地苯基或者 2 个以上稠合的芳环,其包括 n 个羟基或者 OR 基团,其中 $1 \leq n \leq 5$,各个 R 独立地为如上所述类型的保护基团。(尽管各个 R 不必要是相同的,但是容易性和简单性通常导致在给定的化合物中使用单一类型的 R 部分。)羟基或 OR 基团可以为 R^1 的相同环的取代基或者可以是不同环的取代基,其中 R^1 包含 3 个以上羟基或 OR 基团,它们中的两个可以是一个环的取代基而其它的是其它环的取代基。在一个实施方案中,两个羟基或 OR 基团可以位于芳基、优选地苯基的相同环的 3 和 4 位处。在 R^1 为除了苯基以外并且包括多于一个羟基 OR 基团的场合下并且在羟基或 OR 基团在多于一个环上的场合下,至少两个羟基或 OR 基团优选地至少有些邻近,即,直接键合至由不多于 4 个、优选地 3 个和甚至更优选 2 个其它环原子分隔的环 C 原子。

[0043] B 单元的数量通常地相对于其它单元的数量是小的;发现 B 单元的相对小的数量提供令人满意的水平的期望性能,尽管这些性能的进一步改进不一定与 B 单元的存在数量成正比。该相对小的数量可以以多种方式表示。例如,可归属于 B 单元的最终聚合物的重

量百分比通常地小于 2%，更通常地约 0.1 至约 1.5%，并且通常地约 0.2 至约 1.0%。B 链节相对于聚合物中链节的总数量的百分比通常地小于 1%，更通常地约 0.01 至约 0.75%，并且通常地约 0.05 至约 0.5%。在给定聚合物中的 B 单元的总数量通常地为 1 至几十，通常地 1 至 12，更通常地 1 至 10，并且最通常地 1 至 5。

[0044] B 单元可以为彼此分离的，或者两个以上 B 单元可以沿着聚合物链是邻接的。（尽管本领域熟练技术人员理解如何合成无规和嵌段共聚体，但是以下逐个讨论一些细节。）此外，B 单元可以在接近聚合开始、在接近聚合结束时、或者在任何一个或多个中间点来引入；在前两种前述的可能性中，B 单元可以在与聚合物的末端相邻的 6 个链原子内、2 个单元内，或者作为末端单元，单独地或者作为部分嵌段来设置。

[0045] 基于在所得共聚体中的 B 链节和 C 链节的相对量的前述描述，共聚体可以包含约 99% 至约 28% A 链节，约 90% 至约 38% A 链节或者约 80% 至约 48% A 链节（对于无规共聚体），或者约 99% 至约 8% A 链节，约 98 至约 18% A 链节，约 97% 至约 23% A 链节或者约 95% 至约 28% A 链节（对于嵌段共聚体）。本说明书的余下部分关注用于提供刚刚描述的共聚体类型的自由基聚合技术。术语自由基聚合 (radical polymerization) 和自由基聚合 (free radical polymerization) 在此可以互换的使用。

[0046] 在常规的自由基聚合条件下，乳液或悬浮聚合可以在从 -10℃ 至 200℃、优选从 0℃ 至 100℃ 变化的温度下利用聚合引发剂进行。优选地自由基聚合为乳液聚合。

[0047] 在自由基聚合中使用的聚合引发剂可以为任何常规的自由基聚合引发剂，其包括，例如有机过氧化物类如过氧化苯甲酰、月桂基过氧化物、叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯、对甲烷过氧化氢、二叔丁基过氧化物和过氧化二枯基等。此外，自由基聚合引发剂可以包括过酸及其酯如过乙酸和过硫酸钾、过氧化物如月桂基过氧化物和过氧化苯甲酰，以及偶氮化合物如 2,2'-偶氮二异丁腈，及其混合物。任何这些自由基聚合引发剂可以单独使用或者以两种以上的组合使用。

[0048] 其它类型的“活性”自由基聚合可以提供对于根据本公开生产的聚合物的组成、结构、相形态和微结构的高度控制。这些类型的自由基聚合在许多参考文献中描述了，包括美国专利 6,992,156，其公开在此引入以作参考。此类聚合包括原子转移自由基聚合 (ATRP)、氮氧调控聚合 (NMP)、可逆加成断裂转移 (RAFT)、衰减链转移 (DT) 以及其它聚合反应稳定的自由基 (SFR)。由于这些类型的自由基聚合的活性本质，可以将另外的或者其它进一步的官能团引入至所得的聚合物。

[0049] 也可以组合使用链转移剂如包括叔十二硫醇和正十二硫醇等的硫醇类、四氯化碳、硫甘醇、二萜、萜品油烯和 γ -萜品烯等。

[0050] 在乳液聚合中采用的乳化剂可以为例如，阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂以及两性表面活性剂等。也可以采用氟类表面活性剂。任何这些乳化剂可以单独使用或者以两种以上的组合使用。

[0051] 在悬浮聚合中采用的悬浮稳定剂可以为例如，聚乙烯醇、聚丙烯酸钠和羟乙基纤维素等。任何这些悬浮稳定剂可以单独使用或者以两种以上的组合使用。

[0052] 在乳液或者悬浮聚合中，单体和自由基聚合引发剂等可以一次全部加入至反应容器，或者它们可以在反应时间内连续地或者间歇地添加。聚合可以在 0-80 摄氏度下在无氧反应容器内进行，和在反应期间根据希望改变温度或搅拌条件等。聚合可以为连续系统或

者分批系统。

[0053] 尽管聚合通常在所有单体可以保持在液相的压力下进行,但是聚合可以在任何宽范围的壓力下进行。根据需要或者希望可以利用更高的压力,通常是通过用对聚合反应惰性的气体将反应器加压。

[0054] 聚合可以搅拌,并且使得反应进行足以导致形成期望的聚合物的时间,通常约 0.01 至约 48 小时,通常约 0.02 至约 36 小时,并且通常约 0.05 至约 24 小时。

[0055] 当期望 B 单元优选位于沿着聚合物链的一个或多个点处时,可以阶段地将如由式 (I) 表示的一种或多种化合物引入期望的一个或多个位置处。在其它类型的单体基本上耗尽(即,聚合)的情况下,式 (I)-型化合物的分阶段输送可以导致 B 单元的嵌段,如果不将另外的单体装入聚合容器,这可以导致末端 B 嵌段。可选择地,聚合可以在仅存在式 (I)-型化合物的情况下开始从而形成 B 单元的初始嵌段,接着以无规或者嵌段的方式添加为了提供其它类型的单元而设计的其它类型的单体。

[0056] 包括不管是无规分布的还是作为嵌段提供的一个或多个 B 单元的聚合物相对于不包含 B 单元的类似聚合物可以具有改进的冷流性能。尽管相互关系不一定是线性的并且受到 B 单元的位置(例如,接近链末端相对于中间链)和邻近性(例如,无规相对于嵌段)的影响,但是改进的水平可以用 B 单元的存在数量衡量。

[0057] 在达到期望的转化度之后,可以将所得的聚合物胶乳稳定化,蒸气脱除从而去除任何未反应的单体,使用无机酸和化学助剂凝固并且洗涤和干燥。

[0058] 在期望此类额外的或者其它官能团以提高与粒状填料的相互作用的场合下,活性聚合物可以进一步通过与适当的封端剂、偶联剂和/或连接剂(linking agent)的反应而进一步官能化。本领域熟练技术人员熟知可以通过该类型的后聚合官能化提供的末端官能团的无数实例,包括在 WO 09/_____ 中描述的那些。关于另外的细节,感兴趣的读者可以参考任何美国专利 4,015,061、4,616,069、4,935,471、5,153,159、5,149,457、5,196,138、5,329,005、5,496,940、5,502,131、5,567,815、5,610,227、5,663,398、5,786,441、6,812,295、7,153,919 等,以及在这些专利中引用的参考文献和引用这些专利的在后公开;还参见美国专利公布 2007/0149744、2007/0037956、2007/0078232 和 2008/0027171 等。

[0059] 大多数类型的官能化化合物与活性聚合物的反应可以在适当温度(例如,0° 至 75°C)下相对快速地(几分钟至几小时)进行。尽管并不总是必要的,但是猝灭可以通过在约 25° 至约 150°C 的温度下将聚合物和包含活性氢的化合物如醇或酸搅拌至多约 120 分钟进行。

[0060] 在聚合和任何任选地后聚合官能化期间,通常存在于聚合容器中的厌氧条件为以致基本上全部 R 部分残留。如果不是全部,期望确保这些中的大多数通常转化为氢原子以提高官能化聚合物和粒状填料(当聚合物在填充的组合物中使用)之间的相互作用。当官能化反应条件(或者如下所述的在猝灭和加工时涉及的条件)对于水解某些 R² 基团是充分的时,可以利用为了确保完全转化为 H 原子而设计的单独的水解反应。本领域熟练技术人员知道各种潜在有用的水解反应,尽管以下在实施例中提出了一条示例性路线。

[0061] 在前述加工和/或下述配混期间,通过 B 单元的脱保护而产生的某些羟基例如会与化合物中存在的其它官能团进行进一步的反应。

[0062] 根据自由基技术制备的聚合物通常具有数均分子量(M_n)为至多约 1,000,000 道

尔顿。在某些实施方案中, M_n 可以低至约 2000 道尔顿;在这些和 / 或其它实施方案中, M_n 有利地可以为至少约 10,000 道尔顿或者可以从约 10,000 至约 500,000 道尔顿或者从约 20,000 至约 350,000 道尔顿变化。通常, M_n 为以致聚合物样品显示出树胶门尼粘度 ($ML_4/100^\circ\text{C}$) 为约 2 至约 150、更通常地约 2.5 至约 125、甚至更通常地约 5 至约 100 和最通常地约 10 至约 75。

[0063] 所得的聚合物可以在胎面原料化合物中利用或者可以与包括天然橡胶和 / 或未官能化的合成橡胶的任何通常采用的胎面原料橡胶共混,所述未官能化的合成橡胶如,例如仅包括来源于多烯的链节单元的一种或多种均聚物和共聚体(例如,聚(丁二烯)、聚(异戊二烯)和引入丁二烯和异戊二烯等的共聚物)、SBR、丁基橡胶、氯丁橡胶、EPR、EPDM、丙烯腈 / 丁二烯橡胶 (NBR)、硅橡胶、氟弹性体、乙烯 / 丙烯酸类橡胶、EVA、表氯醇橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氢化丁腈橡胶和四氟乙烯 / 丙烯橡胶等。当一种或多种官能化聚合物与一种或多种常规的橡胶共混时,其量可以从总橡胶的约 5 至约 99% 变化,和一种或多种常规的橡胶构成全部橡胶的余量。最小量在极大程度上依赖于期望的滞后降低程度。

[0064] 可以利用无定形二氧化硅 (SiO_2) 作为填料。二氧化硅通常分为湿法、水合二氧化硅,因为它们通过在水中的化学反应生产,由此它们沉淀为超细、球形颗粒。这些一次颗粒强烈地结合成聚集体,这反过来较不强烈地结合成团聚物。“高度可分散的二氧化硅”是任何具有解团聚和在弹性基体中分散的极基本能力的二氧化硅,这可以通过薄切片显微镜观察。

[0065] 表面积给出了不同二氧化硅的补强特性的可靠测量;Brunauer, Emmet 和 Teller (“BET”) 法(记载于 J. Am. Chem. Soc, vol. 60, p. 309 et seq.) 是用于测定表面积的公认方法。二氧化硅的 BET 比表面积通常小于 $450\text{m}^2/\text{g}$, 并且表面积的有效范围包括约 32 至约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、约 100 至约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 和约 150 至约 $220\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0066] 二氧化硅填料的 pH 通常为约 5 至约 7 或者略高于 7、优选约 5.5 至约 6.8。

[0067] 可以使用的一些商购可得的二氧化硅包括 Hi-Sil™ 215、Hi-Sil™ 233 和 Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania)。商购可得的二氧化硅的其它供应商包括 Grace Davison (Baltimore, Maryland)、Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey)、Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey) 和 J. M. Huber Corp. (Edison, New Jersey)。

[0068] 二氧化硅可为约 1 至约 100phr 的量、优选为约 5 至约 80phr 的量使用。有用的上限受该填料可赋予的高粘度限制。

[0069] 其它有用的填料包括所有形式的炭黑,其包括,但不限于,炉黑,槽黑和灯黑。更具体地,炭黑的实例包括超耐磨炉黑、高耐磨炉黑、快压出炉黑、细炉黑、中超耐磨炉黑、半补强炉黑、可混槽黑、难混槽黑、导电性槽黑和乙炔黑;可使用这些的两种以上的混合物。具有表面积 (EMSA) 为至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、优选至少约 $35\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑是优选的;可使用 CTAB 技术根据 ASTM D-1765 测定表面积值。炭黑可为粒状形式或非粒状的絮凝物,尽管在一些混合机中优选使用非粒状炭黑。

[0070] 炭黑的量可至多约 50phr, 和通常的是约 5 至约 40phr。当炭黑与二氧化硅使用时,二氧化硅的量可降低至约 1phr;随二氧化硅量降低,可使用较少量的加工助剂,如果有,加

上硅烷。

[0071] 将弹性配混物典型地以体积分数为约 25% 填充, 该体积分数为加入的一种或多种填料的总体积除以弹性原料的总体积; 因此, 补强填料 (即, 二氧化硅和炭黑) 通常的 (组合的) 量为约 30 至 100phr。

[0072] 当二氧化硅用作补强填料时, 加入偶联剂如硅烷是惯常的, 从而确保与一种或多种弹性体良好地混合和相互作用。通常, 加入的硅烷量从约 4 和 20% 变化, 基于弹性配混物中存在的二氧化硅填料的重量。

[0073] 偶联剂可具有通式 A-T-G, 其中 A 表示能与二氧化硅填料表面的基团 (例如, 表面硅烷醇基) 物理和 / 或化学键合的官能团; T 表示烃基团键; 和 G 表示能与弹性体键合的官能团 (例如, 经由含硫键)。该偶联剂包括有机硅烷, 特别是聚硫化烷氧基硅烷 (参见, 例如, 美国专利 3, 873, 489、3, 978, 103、3, 997, 581、4, 002, 594、5, 580, 919、5, 583, 245、5, 663, 396、5, 684, 171、5, 684, 172、5, 696, 197 等) 或带有以上提及的 G 和 A 官能团的聚有机硅氧烷。示例性偶联剂为双 [3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基] 四硫化物。

[0074] 加入加工助剂可用于降低硅烷使用量。参见, 例如, 美国专利 6, 525, 118 记载有将糖的脂肪酸酯用作加工助剂。用作加工助剂的另外的填料包括但不限于矿物填料如粘土 (含水硅酸铝)、滑石 (含水硅酸镁), 和云母以及非矿物填料如尿素和硫酸钠。优选的云母基本上包含氧化铝、二氧化硅和苛性碱, 尽管其它变换体也是有用的。可以以至多约 40phr, 通常地至多约 20phr 的量使用另外的填料。

[0075] 还可添加其它常规的橡胶添加剂。这些包括, 例如, 加工油、增塑剂、抗降解剂 (如抗氧化剂和抗臭氧剂) 和固化剂等。

[0076] 可使用标准设备例如班伯里或布拉本德混合机混合所有成分。通常地, 在两个以上阶段进行混合。在第一阶段 (通常称为母炼胶阶段) 中, 混合通常地在约 120° 至约 130°C 的温度下开始和升高直至达到所谓的排胶温度, 通常地约 165°C。

[0077] 在配方包括二氧化硅的场合下, 通常使用单独的再炼阶段用于单独地添加一种或多种硅烷组分。该阶段通常在类似于 (尽管通常稍低于) 母炼胶阶段所采用的那些温度, 即, 从约 90°C 升至约 150°C 的排胶温度下进行。

[0078] 补强橡胶配混物通常采用约 0.2 至约 5phr 的一种或多种已知的硫化剂例如硫磺或过氧化物类固化体系固化。对于适当硫化剂的一般公开, 感兴趣的读者可参看综述如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3d ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), 第 20 卷, 第 365-468 页中提供的内容。硫化剂、促进剂等可以在最终混合阶段加入。为确保不会过早地开始发生硫化, 该混合步骤通常在较低温度下进行, 例如, 在约 60° 至约 65°C 下开始, 以及不升高至高于约 105° 至约 110°C。

[0079] 上述所有专利文献的相关教导引入此处以作参考。