



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101233163 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200680028321. 6

C08L 51/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 07. 31

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 5717035 A, 1998. 02. 10, 实施例 .

0508207 2005. 08. 01 FR

EP 0709235 B1, 1998. 04. 08, 说明书第 3 页
第 55 行 - 第 4 页第 36 行 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 02. 01

US 4996266 A, 1991. 02. 26, 实施例 1-23.

(86) PCT 申请的申请数据

WO 2004/099277 A1, 2004. 11. 18, 实施例 .

PCT/FR2006/001852 2006. 07. 31

CN 1509297 A, 2004. 06. 30, 实施例 1-8.

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/014998 FR 2007. 02. 08

审查员 李小童

(73) 专利权人 米其林企业总公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份公司

(72) 发明人 S · 冈东 - 潘 A · 胡特

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

C08F 297/04 (2006. 01)

C08L 53/02 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

C08K 3/00 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 1 页

(54) 发明名称

包含支化嵌段聚合物的橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及支化嵌段聚合物, 和包含所述聚合物的橡胶组合物, 所述橡胶组合物可用于制造轮胎或轮胎半成品。本发明还涉及制备所述聚合物和组合物的方法。

1. 嵌段弹性体,其包括至少两个线性二烯聚合物主链,它们通过来自偶联剂的具有杂原子的基团或者通过来自至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联剂的自由基连接在一起,所述杂原子选自 Si、Sn、Ge、Pb、P,并且在它们的其它端各具有至少两个线性二烯聚合物链,所述嵌段弹性体是通过包括至少以下步骤的方法制备的:

(1) 通过使至少一种具有负碳离子的活性二烯聚合物与化学计量过量的化合物反应来合成大分子单体,所述化合物具有可通过阴离子途径聚合的基团和能够经由所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团;

(2) 使步骤(1)中形成的大分子单体溶液与亲核引发剂反应,以得到活性聚合大分子单体;

(3) 使步骤(2)中得到的活性聚合大分子单体与至少一种具有4-12个碳原子的共轭二烯单体进行反应,以得到活性聚合大分子单体/二烯聚合物二嵌段;和

(4) 使步骤(3)中得到的活性二嵌段与至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联剂反应。

2. 根据权利要求1的嵌段弹性体,其特征在于,所述弹性体包含2-6个线性二烯聚合物主链。

3. 根据权利要求1的嵌段弹性体,其特征在于,其具有两个线性二烯聚合物主链。

4. 根据权利要求1-3之一的嵌段弹性体,其特征在于,其包括平均2-25个线性二烯聚合物链位于每个二烯聚合物主链的一端。

5. 嵌段弹性体,其包括线性二烯聚合物主链和至少两个线性二烯聚合物链,所述线性二烯聚合物链都位于所述线性二烯聚合物主链两端的一端,另一端具有:

- 亲电型的官能团(Z),其有利的是羧酸、醇、胺、硅烷醇、烷氧基硅烷或有机甲锡烷基类型的官能团;或者

- 质子,所述嵌段弹性体是通过包括至少以下步骤的方法制备的:

(1) 通过使至少一种具有负碳离子的活性二烯聚合物与化学计量过量的化合物反应来合成大分子单体,所述化合物具有可通过阴离子途径聚合的基团和能够经由所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团;

(2) 使步骤(1)中形成的大分子单体溶液与亲核引发剂反应,以得到活性聚合大分子单体;

(3) 使步骤(2)中得到的活性聚合大分子单体与至少一种具有4-12个碳原子的共轭二烯单体进行反应,以得到活性聚合大分子单体/二烯聚合物二嵌段;和

(4) 使步骤(3)中得到的活性二嵌段与为官能团前体的亲电反应物反应,或者与酸性质子供体化合物反应。

6. 根据权利要求5的嵌段弹性体,其特征在于,其包括平均2-25个线性二烯聚合物链位于二烯聚合物主链的所述端。

7. 根据权利要求1或5的嵌段弹性体,其特征在于,在所述二烯聚合物主链中或在位于聚合物主链一端的二烯聚合物链中存在的二烯聚合物各自独立地选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、或异戊二烯共聚物。

8. 根据权利要求1或5的嵌段弹性体,其特征在于,所述聚合物主链的长度大于接枝的长度。

9. 根据权利要求8所述的嵌段弹性体,其特征在于,每个接枝的长度是主链长度的

1/1000-1/4。

10. 根据权利要求 1 或 5 所述的嵌段弹性体,其特征在于,主链的每个聚合物部分的数均分子量为 2000-500000。

11. 根据权利要求 1 或 5 所述的嵌段弹性体,其特征在于,存在于主链端的每个链的长度具有的数均分子量为 500-70000。

12. 制备权利要求 1 或 5 的嵌段弹性体的方法,其特征在于,其包括至少以下步骤:

(1) 通过使至少一种具有负碳离子的活性二烯聚合物与相对活性碱金属或碱土金属理论量化学计量过量的化合物反应来合成大分子单体,所述化合物具有可通过阴离子途径聚合的基团和能够经由所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团;

(2) 使步骤 (1) 中形成的大分子单体溶液与亲核引发剂反应,以得到活性聚合大分子单体;

(3) 使步骤 (2) 中得到的活性聚合大分子单体与至少一种具有 4-12 个碳原子的共轭二烯单体进行反应,以得到活性聚合大分子单体 / 二烯聚合物二嵌段;和

(4) 使步骤 (3) 中得到的活性二嵌段或者与至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联剂反应,或者与为官能团前体的亲电反应物反应,或者与酸性质子供体化合物反应。

13. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,所述活性二烯聚合物选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物、和这些聚合物的共混物。

14. 根据权利要求 12 和 13 之一的方法,其特征在于,所述既具有可通过阴离子途径聚合的基团又具有能够经由所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团的化合物,是一方面具有苯乙烯基官能另一方面具有对于亲核试剂为活性的卤素原子的化合物。

15. 根据权利要求 14 的方法,其特征在于,所述既具有可通过阴离子途径聚合的基团又具有能够经由所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团的化合物,选自氯甲基苯乙烯、氯代二甲基甲硅烷基苯乙烯、氯代二甲基甲硅烷基甲基苯乙烯和溴甲基苯乙烯。

16. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,所述既具有可通过阴离子途径聚合的基团又具有能够经由所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团的化合物的用量相对碱金属或碱土金属的理论量是化学计量过量的,用量比严格的大于 1.0 并小于 2 摩尔当量。

17. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,步骤 (1) 的反应温度为 -20°C - -70°C 。

18. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,步骤 (2) 所用的亲核引发剂选自仲丁基锂、正丁基锂、叔丁基锂、萘基钠、1,4-二钠代 -1,1,4,4-四苯丁烷、二苯基甲基钾、二苯基甲基钠、1'-甲基苯乙烯基锂和 1,1-二苯基 -3-甲基苯基锂或者是具有任选被保护的胺、亚胺、锡或醇官能团的引发剂。

19. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,步骤 (3) 所用的共轭二烯选自 1,3-丁二烯、2-甲基 -1,3-丁二烯、2,3-二 ($\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基) -1,3-丁二烯、2-甲基 -3-乙基 -1,3-丁二烯、2-甲基 -3-异丙基 -1,3-丁二烯、芳基 -1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、和 2,4-己二烯。

20. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,所述至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联剂选自符合式 (IV) : $\text{Y}(\text{X})_n(\text{R}_1)_{4-n}$ 或式 (V) : $(\text{R}_1)_{3-n}'\text{X}_n'\text{Y-R}'\text{-YX}_n'(\text{R}_1)_{3-n}'$ 的有机金属型化合物,其中 n 是整数 2、3 或 4 或 n' 是整数 1、2 或 3, Y 是 Si、Ge、Sn、Pb, X 是卤素原子、或烷氧基或芳氧基, R_1 是相同或不同的,为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烃基;或者是 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基, R' 是 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 亚烷基;或者是 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 亚芳基。

21. 根据权利要求 20 的方法,其特征在于,所述至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联剂选自符合式 (VI) : $(R_1)_{4-n} Sn(X)_n$ 的锡衍生物,其中 R_1 是相同或不同的,为 C_1 - C_{12} 烷基;或者是 C_6 - C_{18} 芳基, X 是卤素原子、或烷氧基或芳氧基, n 是整数 2、3 或 4。

22. 根据权利要求 20 的方法,其特征在于,所述至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联剂选自式 (IV) 的化合物 : $Si(X)_n(R_1)_{4-n}$, 其中 X 是卤素原子, R_1 是相同的或不同的,为 C_1 - C_{12} 烷基, n 是整数 2、3 或 4。

23. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,所述为官能团前体的亲电反应物选自羧酸、醇、硅烷醇、烷氧基硅烷、有机甲锡烷基和胺官能团的前体,所述酸性质子供体化合物是甲醇。

24. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,所述至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联剂的用量相对于步骤 (3) 得到的化合物为 0.1-0.5 摩尔当量。

25. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,所述质子供体化合物或亲电反应物的用量为 1-10 摩尔当量。

26. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,所述方法还包括步骤 (5) :使步骤 (4) 结束得到的聚合物与抗氧化剂接触。

27. 二烯聚合大分子单体,其通过根据权利要求 12 的方法中步骤 (2) 结束得到的活性聚合大分子单体与亲电反应物,或者与酸性质子供体化合物反应而得到,所述亲电反应物是官能团前体,选自羧酸、醇、硅烷醇、烷氧基硅烷、有机甲锡烷基和胺官能团的前体。

28. 可用于制造轮胎的橡胶组合物,其基于根据权利要求 3、4 和 7-11 限定的嵌段弹性体和增强填料。

29. 根据权利要求 28 的组合物,其特征在于,所述增强填料的存在量为 20-200 重量份每百份弹性体。

30. 根据权利要求 28 和 29 之一的组合物,其特征在于,所述增强填料是无机填料。

31. 根据权利要求 28-29 之一的组合物,其特征在于,所述增强填料是有机填料。

32. 根据权利要求 28-29 之一的组合物,其特征在于,其还包括硫化体系。

33. 根据权利要求 32 的组合物,其特征在于,其处于硫化状态。

34. 根据权利要求 28-32 之一的组合物在制造用于机动车接地系统的成品或半成品上的用途。

35. 根据权利要求 34 的用途,其特征在于,所述成品是轮胎。

36. 根据权利要求 35 的用途,其特征在于,所述轮胎用半成品选自胎面、内衬层、胎冠增强帘布层、侧壁、外胎增强帘布层、胎圈和护板。

37. 用于机动车接地系统的成品或半成品,其包括根据权利要求 28-33 之一的组合物。

38. 根据权利要求 37 的成品,其为轮胎。

39. 根据权利要求 37 的半成品,其为轮胎用半成品。

40. 根据权利要求 39 的半成品,其选自胎面、用于这些胎面的内衬层、胎冠帘布层、侧壁、外胎帘布层、胎圈和护板。

包含支化嵌段聚合物的橡胶组合物

[0001] 本发明涉及支化嵌段聚合物,以及含有所述支化嵌段聚合物的橡胶组合物,所述橡胶组合物可特别用于制造轮胎或者轮胎半成品。本发明还涉及制备所述聚合物和组合物的方法。

[0002] 对于大多数轮胎种类来说,抓着力或舒适性的改善变得日益重要。因此,期望生产在特定温度范围内具有良好机械性能和增强的滞后性的混合物,以能够将其用于生产结合到外胎组成中的半成品,例如内衬层、侧壁或胎面,从而得到具有改善的抓着力和舒适性的轮胎。

[0003] 众所周知,支化度可以影响聚合物的某些性能。支化聚合物可以通过自由基聚合、阳离子聚合、齐格勒-纳塔聚合、茂金属聚合或阴离子聚合来制备。依赖于所用的反应条件,支化聚合物可以具有各种结构。

[0004] 因此,从 Knauss 等人的出版物 Polym. Prep. ACS. Div. Poly. Chem. 38(1), 68-69 页 (1997)、Polym. Prep. ACS. Div. Poly. Chem. 41(2) 1397-1398 页 (2000)、J. Poly. Sci. Polym. Chem. 38, 4289-4298 页 (2000)、J. Poly. Sci. Polym. Chem. 38, 3547-3555 页 (2001) 中可知如何使活性阴离子聚合物-在此是聚苯乙烯锂-与偶联剂发生反应以在原位形成大分子单体,所述大分子单体随后又与所存在的活性链段反应。这样形成的活性链段与新引入的偶联剂反应,反应持续进行直到偶联剂被完全消耗。当偶联剂被缓慢加入时,与双官能或四官能亲电试剂的反应导致产生高度支化的“pom-pom”或“pom-star”聚合物,其臂自身可以是支化的,或者是与线性-枝状杂化物相连接。

[0005] 文献 US B 4 996 266 公开了支化共聚物的合成,其臂(或接枝)沿主链无规排列或按预定位置排列。

[0006] 这些共聚物是通过合成活性弹性体得到的,所述活性弹性体通过锂引发剂与可聚合单体和带有乙烯基官能团的所谓有机金属缩合剂反应,然后与多官能偶联剂反应而得到;所述锂引发剂的用量相对于缩合剂为亚化学计量摩尔比。

[0007] 这些支化共聚物可以被用作粘合剂,其结构接近无规或枝状结构,因为同时有大分子单体的形成和可聚合单体的聚合。

[0008] 文献 W002/16490A2 描述了一种支化聚合物,其具有带有大量侧臂的梳状结构,所述侧臂带来了阻尼特性。该文献还描述了该梳状结构支化聚合物在轮胎面中的用途。

[0009] 但是,在研究期间,申请人已经发现了一种基于具有特定结构的支化二烯聚合物的特殊的橡胶组合物可以在特定温度范围内比常规黑色混合物获得显著提高的滞后性。由这些橡胶组合物得到的轮胎面和轮胎具有改善的抓着力和舒适性能。

[0010] 因此,本发明的第一个目的涉及一种支化二烯聚合物,其相当于一种嵌段弹性体,所述弹性体包括至少两个线性二烯聚合物主链(被称为是分支),并且优选具有 2 个分支,它们通过具有杂原子例如,特别是,硅、锆、锡、铅、磷的基团连接在一起,或者通过来自任何至少双官能、不可聚合的亲电偶联剂例如酯、多酯、原酸酯、二异氰酸酯等的自由基连接在一起,在这两个支链的另一端分别具有至少两个线性二烯聚合物链(还被称为是接枝)。

[0011] 本发明还涉及一种支化线性二烯聚合物,其相当于一种嵌段聚合物,包含至少两

个线性二烯聚合物链（接枝），它们都位于线性二烯聚合物主链的一端，已知另一端具有官能团或质子，所述官能团有利地是羧酸、醇、胺、硅烷醇、烷氧基硅烷或有机甲锡烷基类型的官能团。

[0012] 以质子终止链端是通过加入酸性质子供体例如甲醇对增长的聚合物主链进行减活来得到的。

[0013] 本发明的另一目的为制备这样的弹性体的方法。

[0014] 本发明还涉及一种可用于制造轮胎的橡胶组合物，其基于至少一种本发明的弹性体和一种增强填料。

[0015] 本发明的另一目的为根据本发明的组合物在制造含有本发明橡胶组合物的成品或半成品上的用途，这些制品或产品供任何机动车的接地体系使用，例如轮胎、轮胎的内部安全支撑、车轮、橡胶弹簧、挠性万向节、其它悬挂和减振元件。

[0016] 更具体而言，本发明的一个目的为本发明的组合物在制造轮胎或用于这些轮胎的橡胶制半成品中的用途，所述半成品特别选自胎面、用来放在例如这些胎面之下的内衬层、胎冠增强帘布层、侧壁、外胎增强帘布层、胎圈和护板。

[0017] 本发明的另一目的为这些成品和半成品自身，特别是当它们具有本发明的弹性体组合物时，轮胎和轮胎用半成品。本发明的轮胎可以尤其用于客车例如选自运货车、“载重车辆”，即地铁、巴士、载重公路运输车辆（卡车、拖拉机、拖车）和越野车辆的工业用车辆；农业或土木工程车辆；飞机；和其它运输或搬运车辆。

[0018] 根据以下的说明和示例性实施方案以及附图，将很容易理解本发明及其优点。

[0019] I. 实施本发明的条件

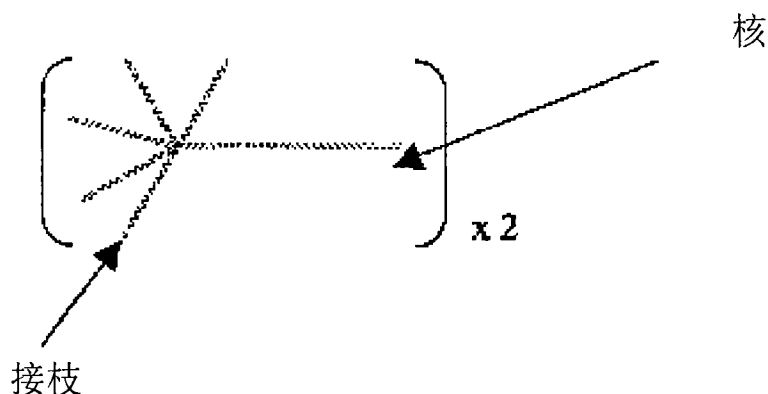
[0020] 在本说明书中，除非另外清楚地指出，提到的所有百分数都是重量%。

[0021] I-1. 弹性体

[0022] 本发明的一个目的涉及包含至少两个线性二烯聚合物主链的嵌段弹性体，并优选其仅包含两个线性聚合物主链，所述线性聚合物主链（在它们的一端）通过具有来自偶联剂的杂原子例如，特别是硅、锆、锡、铅、磷的基团连接在一起，或者通过来自任何至少双官能的亲电偶联剂例如酯、多酯、原酸酯、二异氰酸酯等的自由基连接在一起；并且在另一端分别具有至少两个线性二烯聚合物链。

[0023] 根据本发明一个优选的实施方案，本发明的嵌段弹性体具有 2 个以下列方式表示的支链：

[0024]



[0025] 因此，根据这种表示，主链（水平表示的）被称为弹性体的核，是线性二烯聚合

物,而在核的两侧以相等数目平均分布的链端被称为接枝,是线性二烯聚合物。

[0026] 当然,这种表示只是一般的表示,因为支化二烯聚合物可以是不对称的。

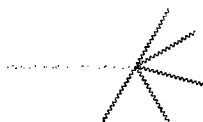
[0027] 在该图示中,接枝平均数为 $10(2 \times 5)$,但是其数量可以根据制备所述弹性体期间所用条件,尤其是形成弹性体核的分支数而变化。

[0028] 因此,根据本发明的一个特别方面,所述嵌段弹性体平均包括 2-25 个、有利的是 3-10 个线性二烯聚合物链放在每个二烯聚合物主链或分支上的一端,也就是说,对于 2 个分支来说,至多 2×25 个接枝。

[0029] 本发明的另一目的涉及包括线性二烯聚合物主链和至少两个接枝的嵌段弹性体,也就是说至少两个线性二烯聚合物链都位于所述线性二烯聚合物主链的一端,另一端带有质子或者亲电型 Z 官能团,所述官能团有利的是羧酸、醇、胺、硅烷醇、烷氧基硅烷、有机甲锡烷基等类型。

[0030] 根据本发明一个优选实施方案,本发明限定的嵌段弹性体包括 Z 官能团和 5 个接枝,其可以由以下方式表示:

[0031]



[0032] 所述嵌段弹性体于是平均包括 2-25 个、有利的是 3-10 个线性二烯聚合物链(接枝)都位于每个线性二烯聚合物主链的一端。

[0033] 聚合物主链和接枝的聚合物链包括线性二烯聚合物。

[0034] 接枝的线性二烯聚合物通常是二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的均聚物或共聚物。

[0035] 表述“主要不饱和的”二烯聚合物在这里理解为至少部分衍生自二烯原始单元(共轭二烯)含量大于 15% (mol%) 的共轭二烯单体的二烯聚合物。这样的话,例如二烯聚合物如丁基橡胶或者二烯和 α -烯烃的 EPDM 型共聚物就不归属于这种定义,但另一方面可作为“主要不饱和的”二烯聚合物(二烯原始单元含量低或很低,通常小于 15%)。在“主要不饱和的”二烯聚合物范畴中,特别是表述“高度不饱和”二烯聚合物理解为二烯原始单元(共轭二烯)含量大于 50% 的二烯聚合物。

[0036] 在给出这些一般定义的条件下,接枝的线性二烯聚合物和弹性体核的线性二烯聚合物优选为主要不饱和的,特别是:

[0037] (a) 通过具有 4-12 个碳原子的共轭二烯单体聚合得到的任何均聚物;和

[0038] (b) 通过一种或多种共轭二烯一起或者与一种或多种具有 8-20 个碳原子的乙烯基芳烃化合物共聚得到的共聚物。

[0039] 作为共轭二烯,特别适合的是 1,3-丁二烯;2-甲基-1,3-丁二烯;2,3-二(C₁-C₅烷基)-1,3-丁二烯如 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、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯;芳基-1,3-丁二烯;1,3-戊二烯;和 2,4-己二烯。作为乙烯基芳族化合物,适合的是例如苯乙烯;邻-、间-、对-甲基苯乙烯;市售的“乙烯基甲苯”混合物;对-叔丁基苯乙烯;甲氧基苯乙烯;氯苯乙烯;乙烯基均三甲苯和乙烯基萘。

[0040] 共聚物可以包含 20-99 重量%的二烯单元和 1-80 重量%的乙烯基芳烃单元。共聚物可以具有任何微观结构,所述微观结构与所用聚合条件密切相关,尤其与是否存在改性剂或随机化试剂以及所用改性剂和 / 或随机化试剂的量密切相关。聚合物可以是,例如,非线性嵌段、无规、线性嵌段或微嵌段聚合物,其可以在分散体或溶液中制备。其可任选用偶联剂或功能化试剂进行偶联或功能化。

[0041] 优选以下物质是适合的:聚丁二烯,特别是 1,2- 单元含量为 4-80%的聚丁二烯;聚异戊二烯;丁二烯 / 苯乙烯共聚物,尤其是符合下述特征的丁二烯 / 苯乙烯共聚物:苯乙烯含量为 5-50 重量%、更特别为 20-40%,丁二烯部分的 1,2- 键含量为 4-70%,反式 -1,4 键含量为 20-80%;丁二烯 / 异戊二烯共聚物,尤其是异戊二烯含量为 5-90 重量%的丁二烯 / 异戊二烯共聚物;异戊二烯 / 苯乙烯共聚物,尤其是那些苯乙烯含量为 5-50 重量%的异戊二烯 / 苯乙烯共聚物。如果是丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物,尤其适合的那些具有的苯乙烯含量为 5-50 重量%、更特别是 10-40%,异戊二烯含量为 15-60 重量%、更特别是 20-50%,丁二烯含量为 5-50 重量%、更特别是 20-40%,丁二烯部分的 1,2- 单元含量为 4-85%,丁二烯的反式 -1,4 单元含量为 6-80%, 异戊二烯部分的 1,2- 单元加上 3,4- 单元的量为 5-70%,并且异戊二烯的反式 -1,4 单元含量为 10-50%;更通常而言任何尤其适合的那些具有的 T_g 为 0°C - 70°C 。

[0042] 总的来说,特别优选的是,本发明弹性体的接枝的二烯聚合物选自由聚丁二烯 (BR)、合成聚异戊二烯 (IR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和它们的共混物组成的主要或甚至高度不饱和线性二烯弹性体群。

[0043] 这样的共聚物特别优选自丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBR)、异戊二烯 / 丁二烯共聚物 (BIR)、异戊二烯 / 苯乙烯共聚物 (SIR)、异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBIR) 和它们的共混物。

[0044] 每个聚合物主链也包含线性二烯聚合物。因此,存在于主链中的二烯聚合物可以与接枝中存在的那些相同的方式来限定。其化学性质可以与接枝中的相同或不同。有利的是,主链的二烯聚合物是高度不饱和的(例如上文所限定的)。其特别选自聚丁二烯 (BR)、合成聚异戊二烯 (IR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些聚合物的共混物。

[0045] 当嵌段弹性体的核由 2 个或更多个分支组成时,每个线性聚合物主链通过具有杂原子,例如,特别是硅、锆、锡、铅、磷的基团与另一个分支连接,或者通过来自亲电偶联剂例如特别是酯、多酯、原酸酯或二异氰酸酯的自由基连接在一起。根据所述亲电偶联剂的性质,弹性体的核可以包含若干分支,有利的是 2-6 个分支。

[0046] 所述具有杂原子的基团可以根据本发明弹性体的制备方法的实施条件而变化。有利的是,所述杂原子为硅。有机硅基团可以为下列式 (I): $\text{Si}(\text{R}_1)_{4-n}$, 其中 n 是整数 2、3 或 4 (有利的为 2), R_1 , 相同或不同,为 C_1 - C_{12} 烷基,优选是饱和的线性、环状或支链 C_1 - C_6 烷基,有利的是甲基或乙基; C_5 - C_{18} 环烷基; C_6 - C_{18} 芳基,特别是苯基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{18} 环烷氧基或 C_6 - C_{18} 芳氧基。有机硅基团还可以为下列式 (II): $(\text{R}_1)_{3-n'}\text{Si}-\text{R}'-\text{Si}(\text{R}_1)_{3-m}$, 其中, R' 是线性或环状 C_1 - C_{12} 、优选 C_1 - C_6 亚烷基,有利的是亚甲基; C_5 - C_{18} 环亚烷基和 C_6 - C_{18} 亚芳基特别是亚苯基; n' 和 m 相同或不同,代表整数 1、2 或 3; R_1 与上面给出的含义相同。

[0047] 如果是功能化的支化弹性体,功能化试剂可以是任何已知的常规用于阴离子聚合的功能化试剂,有利的是 4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、环氧乙烷、六甲基环三硅氧烷、

CO₂、烷氧基硅烷或氯化三丁基锡。

[0048] 有利的是,线性聚合物主链的长度大于接枝的长度。根据优选的实施方式,每个接枝的长度可以比构成主链的任何分支的长度小 1000-4 倍,有利的是 100-10 倍。

[0049] 每个线性主链的长度以平均长度来描述。所述平均长度指的是,在各链连接在一起形成本发明的弹性体之前,链的数均分子量。除非另有说明,所述数均分子量都由以下等式给出: $M_n = \text{所加单体重量} \times \text{转化率} / \text{活性碱金属的理论摩尔数}$, 已知活性碱金属的理论摩尔数等于所引入碱金属的总摩尔数减去用于中和杂质的碱金属的摩尔数。

[0050] 每个主分支或主链的长度可以在很大范围内变化。为了给出数量级,每个分支的每个线性聚合物部分优选具有的数均分子量为 2000-500000,有利的是 50000-300000 (根据上图,主链因而具有两个高分子部分)。存在于主链端的每个接枝的线性链长度优选具有的数均分子量为 500-70000,有利的是 2500-25000。

[0051] I-2. 弹性体的制备

[0052] 根据本发明的弹性体有利地通过下述方法得到。

[0053] 因此,本发明的另一目的为制备本发明的弹性体的方法,其包括至少下列步骤:

[0054] (1) 通过使至少一种具有负碳离子的活性线性二烯聚合物与相对活性碱金属或碱土金属理论量化学计量过量的化合物反应来合成大分子单体,所述化合物具有可通过阴离子途径进行聚合的基团和能够通过所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团;

[0055] (2) 使步骤 (1) 中形成的大分子单体溶液与亲核引发剂反应,以得到活性聚大分子单体;

[0056] (3) 使步骤 (2) 中得到的活性聚大分子单体与至少一种具有 4-12 个碳原子的共轭二烯单体例如丁二烯反应,以得到活性聚大分子单体 / 线性二烯聚合物二嵌段;以及

[0057] (4) 使步骤 (3) 中得到的活性二嵌段或者与至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联反应物反应,或者与亲电反应物反应,或者与酸性质子供体化合物反应;所述亲电反应物是官能团例如特别是醇、羧酸、胺、硅烷醇、烷氧基硅烷或有机甲锡烷基的前体。

[0058] 步骤 (1) 所用的活性聚合物是一种二烯性质的聚合物,其将相当于如上所限定的接枝。因此,其尤其可以选自聚丁二烯 (BR)、合成聚异戊二烯 (IR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物、丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBR)、异戊二烯 / 丁二烯共聚物 (BIR)、异戊二烯 / 苯乙烯共聚物 (SIR)、异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBIR) 和这些聚合物 (共聚物) 的混合物。

[0059] 该聚合物在其一端具有负碳离子,并且其反离子来自碱金属或碱土金属家族,特别是来自锂。

[0060] 制备步骤 (1) 所用的聚合物的方法在文献中有着广泛的描述 (见“Principles of Polymerization” 3rd edition, G. Odian, John Wiley & Sons, 1991), 因此是本领域技术人员可获得的。

[0061] 所述既具有可通过阴离子途径聚合的基团又具有能够经过所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团的化合物优选是在一方面具有苯乙烯官能团且在另一方面具有卤素原子例如氯、溴、碘和氟的化合物。可提及,例如,氯甲基苯乙烯 (VBC)、氯代二甲基甲硅烷基苯乙烯、氯代二甲基甲硅烷基甲基苯乙烯或溴甲基苯乙烯。这些产物都可以商购或可以通过文献中所描述的方法进行合成 (cf. Asami 等, Polym. Prepr. ACS, Div. Polym.

Chem. 29 (2), 19-20 (1998))。

[0062] 为了得到大分子单体的线性结构,所述既具有可通过阴离子途径聚合的基团又具有可经过所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团的化合物的用量相对于碱金属或碱土金属,有利的是锂的理论量为化学计量过量的,也就是说,所述用量严格地大于 1.0 且小于 2 摩尔当量,优选为 1.05-1.5 摩尔当量。

[0063] 步骤 (1) 的反应温度是 -20°C -70°C ;通常是 -10°C -5°C ,以减轻负碳离子的活性并引导反应向亲核置换方向进行。温度是一种已知的用以减轻活性的方法,但是也可以使用本领域技术人员公知的任何其它方法,例如使活性链端与二苯基乙烯优先反应。

[0064] 为了合成 1,2- 单元含量大于 10% 的二烯大分子单体 (包括 SBR),步骤 (1) 可在极性或非极性溶剂中以及 / 或者在醚、胺或无规化协调剂例如醇钠的存在下进行,所述溶剂例如四氢呋喃 (THF);或者烃基化合物如无环或环状己烷和庚烷、辛烷、戊烷和它们的烷基化衍生物 (例如甲基环己烷);或者芳族溶剂 (例如甲苯) 或者它们的混合物。

[0065] 如果通过本领域技术人员公知的方法来合成 1,2- 单元含量大于 10% 的二烯大分子单体 (包括 SBR),有利的是进一步减小由于极性化合物的存在而加剧的负碳离子的活性以使寄生反应,即苯乙烯基双键上的亲核加成反应最小化并因此保持足够的反应选择性。实现此的方法特别是加入专利 US 6 506862 B2 中所描述的式 $\text{LiAl}(\text{R})_3(\text{R}')$ 的加合物,其中 R 和 R' 各自独立地代表烷基、环烷基或芳基;或者在与既具有可通过阴离子途径聚合的基团又具有能够通过所述活性聚合物的负碳离子进行亲核置换的基团的化合物,有利的是卤代烷基苯乙烯类型的化合物反应之前加入二苯基乙烯。

[0066] 因此,在步骤 (1) 中聚丁二烯与 VBC 反应的情况下,由步骤 (1) 结束得到的产物 (也被称为大分子单体) 相当于被线性聚丁二烯聚合物链取代的苯乙烯。

[0067] 步骤 (2) 中所用的亲核引发剂可以是通常用于阴离子聚合反应中的任何引发剂。其可以特别是通式 (III) 的引发剂: R-M , 其中 M 代表选自碱金属和碱土金属的金属, R 代表含有 2-6 个碳原子的线性或支链烷基、或具有 6-12 个碳原子的芳基。

[0068] 亲核引发剂尤其可以选自仲丁基锂、正丁基锂、叔丁基锂、萘基钠、1,4- 二钠代 -1,1,4,4- 四苯丁烷、二苯甲基钾、二苯甲基钠、1'- 甲基苯乙烯基锂和 1,1- 二苯基 -3- 甲基基锂、或者功能引发剂例如那些带有任选被保护的胺、锡、亚胺或醇官能团的功能引发剂。优选所述引发剂是仲丁基锂。

[0069] 阴离子聚合通常在极性或非极性溶剂中进行,所述溶剂例如四氢呋喃 (THF);或者烃基化合物如无环或环状己烷和庚烷、辛烷、戊烷和它们的烷基化衍生物 (例如甲基环己烷);芳烃溶剂或上述溶剂的混合物。当步骤 (1) 中形成的大分子单体或支化弹性体的核是共轭二烯与乙烯基芳烃化合物的共聚物时,为了促进共聚的无规特性和 / 或控制乙烯基种类的含量,可以向反应混合物中加入极性协调剂 (或改性剂和 / 或无规化试剂)。极性协调剂的用量可以是每摩尔当量锂 0 至约 90 或更多当量。极性协调剂的用量取决于乙烯基的想要量、苯乙烯含量、聚合温度、以及所用协调剂的性质。这样的协调剂包括,例如,提供设想微观结构的醚或胺。

[0070] 步骤 (1) 中形成的大分子单体溶液与用于聚合大分子单体的亲核引发剂的反应有利地在具有相对高度最小化极性的介质中进行,以使本发明的弹性体具有窄的多分散指数 PI。所述介质的极性通过已知本质上与所用极性剂密切相关的方式来控制。

[0071] 本发明的另一主题为二烯聚大分子单体,其能够通过步骤 2 结束时得到的活性聚大分子单体或者与亲电反应物或者与酸性质子供体化合物反应而得到,所述亲电反应物是官能团的前体,例如特别是醇、羧酸、胺、硅烷醇、烷氧基硅烷或有机甲锡烷基团。

[0072] 因此,本发明的另一主题是制备二烯聚大分子单体的方法,其包括上述步骤 (1) 和 (2),优选随后将步骤 2 结束时得到的活性聚大单体与亲电反应物或与酸性质子供体化合物的反应,所述亲电反应物是官能团例如特别是醇、羧酸、胺、硅烷醇、烷氧基硅烷或有机甲锡烷基团的前体。这一步骤可用的条件、酸性质子供体化合物、和作为官能团前体的亲电反应物在下文中描述。

[0073] 如上文限定的步骤 (3) 特别相当于通过来自步骤 (2) 的活性聚大分子单体的二烯增长来进行的二烯聚合。因此,这一步骤的条件更明确地相当于阴离子聚合中所用的常规条件。该步骤特别使制备本发明弹性体的线性主链的聚合部分成为可能。

[0074] 特别地,所用共轭二烯尤其是 1,3-丁二烯;2-甲基-1,3-丁二烯;2,3-二(C₁-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、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯;芳基-1,3-丁二烯;1,3-戊二烯;和 2,4-己二烯。

[0075] 为了形成共聚物型链,还可以考虑加入乙烯基芳烃化合物。因此,作为乙烯基芳烃化合物,适合的有,例如苯乙烯;邻-、间-、对-甲基苯乙烯;市售的“乙烯基甲苯”混合物;对-叔丁基苯乙烯;甲氧基苯乙烯;氯苯乙烯;乙烯基均三甲苯和乙烯基萘。

[0076] 根据步骤 (4),步骤 (3) 得到的化合物可以与至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联剂一起使用。作为亲电偶联剂,以下物质是适合的:有利的是符合下式 (IV) 或 (V) 的卤代或非卤代有机金属化合物:(IV): $Y(X)_n(R_1)_{4-n}$, (V): $(R_1)_{3-m}X_mY-R'-YX_n(R_1)_{3-n}$,其中 n 是整数 2、3 或 4(有利的是 2),或者 n' 和 m 相同或者不同,代表整数 1、2 或 3, Y 是 Si、Ge、Sn、Pb, X 是卤素原子,例如尤其是氯、溴、碘和氟,有利的是氯;或者是烷氧基或芳氧基, R₁ 相同或不同,为 C₁-C₁₂ 烷基,优选是饱和的线性、环状或支链 C₁-C₆ 烷基,有利的是甲基或乙基;或者是 C₆-C₁₈ 芳基,有利的是苯基, R' 是 C₁-C₆ 亚烷基,有利的是亚甲基;或者是 C₆-C₁₈ 亚芳基,有利的是亚苯基。下列物质也可以是适合的:亚磷酸酯,有利的是符合式 P(OR₁)₃ 或 P(OAr)₃ 的化合物,其中 R₁ 与上面定义相同, Ar 是 C₆-C₁₈ 芳基;以及符合下式 (VI) 的锡衍生物: $(R_1)_{4-n}Sn(X)_n$,其中 R₁、X 和 n 与上面定义相同;酯;原酸酯;多酯;或二异氰酸酯。

[0077] 优选的偶联剂是符合式 Si(X)_n(R₁)_{4-n} 的硅化合物,其中 X、R₁ 和 n 与上面定义相同。

[0078] 至少双官能的、不可聚合的、亲电偶联剂的用量可根据其官能度和期望的分支数而变化。实际上,其用量有利的是相对于步骤 (3) 得到的化合物为 0.1-0.5 摩尔当量。

[0079] 根据实施本发明方法的一种变型方式,根据步骤 (4),步骤 (3) 得到的化合物可以 1-10、优选 1-3 摩尔当量的量与酸性质子供体,并有利的是甲醇,或者与功能化剂(或亲电反应物)一起使用。作为功能化剂,合适的试剂有利的是羧酸、醇、硅烷醇、烷氧基硅烷、有机甲锡烷基或胺官能团的前体。

[0080] 在已知的方式中,该方法还有利地包括步骤 (5):将步骤 (4) 结束时得到的聚合物与抗氧化剂或质子供体试剂接触,所述质子供体试剂尤其是醇并优选是甲醇。该试剂特别减小或者甚至阻止本发明的支化嵌段聚合物任何的氧化或交联。该试剂可以是任何常规

用于聚合物领域的抗氧化剂,特别是可提及 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和 N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对亚苯基二胺。该试剂的用量可以在很大范围内变化,相对于步骤(4)得到的化合物,每一百份弹性体通常为 0.1-5。

[0081] 步骤(2)、(3)和(4)的温度通常可以是约 0°C -90°C,优选是约 20°C -70°C。

[0082] 有利的是,首先向所有的反应剂、单体、溶剂和其它化合物通入氮气。除非另有说明,否则溶液都是再甲基环己烷中制备。nBuLi 的溶液有利的是在环己烷中。

[0083] 上述一系列步骤可以分批模式进行,或者有利的是连续进行,特别是,除了在步骤 2 结束时希望回收聚大分子单体以外,不将各步骤得到的反应产物分离(也不提纯)。

[0084] 根据常规方法,尤其是通过在高温和/或低压下干燥,或者通过反萃取来回收由此制备的嵌段共聚物。

[0085] 本领域技术人员当然可以选择合适的反应条件来实施本发明的方法。

[0086] I-3. 橡胶组合物

[0087] 本发明还涉及一种可用于制造轮胎的橡胶组合物,其基于至少一种本发明的支化嵌段弹性体和一种增强填料。

[0088] 当然,表述组合物“基于”应当被理解为组合物包括所用各种组分原位混合物和/或反应产物,这些基础成分的一些在制造组合物的各个阶段中,尤其在其硫化中,至少部分地能够反应或用来一起反应。

[0089] 根据本发明的组合物可以例如用作轮胎的胎面,所述轮胎是新的或者旧的(在胎面翻新的情况下)。

[0090] 根据本发明的组合物可以例如用作客车的轮胎面或载重货车的轮胎,或者用作轮胎内例如用于生产内衬层、或者压制胎冠或外圈加固的混合物。

[0091] 根据本发明的另一个有利的实施方案,尤其是当本发明的组合物用于轮胎侧壁时,其可以包含至少一种主要饱和的二烯弹性体,特别是至少一种 EPDM 共聚物作为与一种或多种本发明的弹性体的共混物。

[0092] 本发明的组合物可以包含一种本发明的弹性体或几种本发明弹性体的混合物,所述二烯弹性体或者二烯弹性体混合物可以与任何类型的非二烯弹性体的合成弹性体混合使用,或者甚至是与非弹性体的聚合物例如热塑性聚合物混合使用。

[0093] 可以使用能够增强用于轮胎制造的橡胶组合物的任何类型的已知增强填料,例如,有机填料如炭黑,或增强无机填料如二氧化硅,偶联剂将与其结合使用。

[0094] 作为炭黑,以下物质是合适的:所有炭黑、尤其是 HAF(High Abrasion Furnace)、ISAF(Intermediate Super Abrasion Furnace)、SAF(Super Abrasion Furnace)类型的炭黑,其通常用于轮胎中(被称为轮胎级炭黑),例如用在这些轮胎的胎面中。在后者中,更具体提及 100、200 或 300 系列(ASTM 级别)的增强炭黑,例如,炭黑 N115、N134、N234、N330、N339、N347、N375。

[0095] 作为增强无机填料,以下是尤其适合的:含硅型矿物填料,特别是二氧化硅(SiO_2);或含铝土型矿物填料,特别是氧化铝(Al_2O_3)或氢氧化铝(羟基氧化铝)。所用的二氧化硅可以是本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,尤其是任何 BET 表面积和 CTAB 比表面积都小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、优选为 $30\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀或热解二氧化硅。特别是当本发明用于制造具有低滚动阻力的轮胎时,高度分散性沉淀二氧化硅(被称为 HD 沉淀二氧化硅)是优

选的 ; 作为 HD 二氧化硅的实例, 可提及来自 Degussa 的 ULTRASIL 7000 和 ULTRASIL 7005 二氧化硅 ; 来自 Rhodia 的 ZEOSIL 1165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅 ; 来自 PPG 的 HI-SIL EZ150G 二氧化硅 ; 来自 ZEOPOL 的 8715、8745 和 8755 二氧化硅。作为增强氧化铝的实例, 可提及氧化铝 BAIKALOX A125 或 CR125 (来自 **Baikowski**) ; APA-100RDX (来自 Condea) ; ALUMINOXID C (来自 Degussa) 或 AKP-G015 (Sumitomo Chemicals)。

[0096] 为了将增强无机填料偶联到二烯弹性体上, 使用任何已知的偶联剂, 特别是至少双官能的聚有机硅氧烷或有机硅烷。特别是, 将使用硅烷多硫化物, 根据其特定结构, 它们被称为“对称的”或“不对称的”, 这在例如以下专利或专利申请中有所描述 : FR 2 149 339、FR 2 206 330、US 3 842 111、US 3 873 489、US 3 978 103、US 3 997 581、US 4 002 594、US 4 072 701、US 4 129 585、US 5 580 919、US 5 583 245、US 5 650 457、US 5 663 358、US 5 663 395、US 5 663 396、US 5 674 932、US 5 675 014、US 5 684 171、US 5 684 172、US 5 696 197、US 5 708 053、US 5 892 085、EP 1 043 357、W001/49782、W0 02/22728、W0 02/31041、W0 02/083782。

[0097] 优选增强填料 (炭黑和 / 或增强无机填料) 的总含量为 20-200phr, 更优选为 30-150phr (每百份弹性体的重量份), 根据目标应用, 最优值是不同的 : 例如自行车轮胎需要的增强水平显著低于能持续高速滚动的轮胎如摩托车轮胎、客车轮胎、或多用途运载车如载重车轮胎所需的增强水平。

[0098] 在本说明书的指导下, 本领域技术人员必然可以在上述范畴内调节该含量, 其与目标应用例如预使用本发明组合物的轮胎部分、二烯弹性体的性质 或增强填料的用量密切相关。

[0099] 本发明的组合物还可以包括硫化体系, 特别是硫、其它惯用的硫供体剂或它们的混合物。

[0100] 当然, 本发明的橡胶组合物还包括常用于含二烯弹性体的、用于制造轮胎或轮胎用半成品的橡胶组合物中的所有或部分添加剂, 例如增塑剂 ; 保护剂如抗臭氧蜡、抗臭氧化学剂、抗氧化剂、抗疲劳剂 ; 增粘剂 ; 例如在 W002/10269 中所描述的增强树脂 ; 过氧化物和 / 或 bismaliride ; 各种已知的硫化活性剂或辅助促进剂如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物 (特别是二苯基胍) 等。尤其是当增强填料是增强无机填料时, 如果必要的话, 不是很增强或根本不增强的常规无机填料例如粘土颗粒、斑脱土、滑石、石灰石或高岭土也可与其混合使用。

[0101] 在所用增强填料是无机填料的情况下, 可以有利地使用用于包覆增强无机填料的试剂, 或者更通常而言加工助剂, 所述加工助剂, 由于无机填料在橡胶基体中分散性的提高以及组合物粘度的降低, 能够改善它们在未固化状态下的可加工性, 这些试剂为, 例如, 烷基烷氧基硅烷, 尤其是烷基三乙氧基硅烷, 如 Degussa-Hüls 出售的商品名为 DYNASYLAN OCTEO 的 1- 辛基 - 三乙氧基硅烷、Degussa-Hüls 出售的商品名为 Si216 的 1- 十六烷基三乙氧基硅烷 ; 多元醇 ; 聚醚 (例如聚乙二醇) ; 伯胺、仲胺或叔胺 (例如三链烷醇胺) ; 羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷, 例如 α , ω - 二羟基聚有机硅氧烷 (尤其是 α , ω - 二羟基聚二甲基硅氧烷)。

[0102] I-4. 制备橡胶组合物

[0103] 在合适的混合器中利用本领域技术人员熟知的两个连续制备阶段制备组合物 : 至

多到最高温度（记录为 $T_{\max}$ ）为 110–190℃、优选 130–180℃ 的高温下热机械加工或捏合的第一阶段（有时称为“非制备性”阶段），随后为在通常低于 110℃、例如 40–100℃ 的较低温度下机械加工的第二阶段（称为“制备阶段”），其间加入交联或硫化体系的成型阶段。各阶段在例如专利申请 EP-A-0501227、EP-A-0735088、EP-A-0810258、EP-A-0881252、W099/28376、W000/05300、W000/05301 或 W002/10269 中都有所描述。

[0104] 制备本发明的组合物的方法包括以下步骤：

[0105] • 在第一所谓的“非制备性”步骤，将至少一种增强填料掺入二烯弹性体中，一次或多次热捏合整体混合物直到达到 110℃–190℃ 的最高温度；

[0106] • 将混合物冷却到低于 100℃ 的温度；

[0107] • 随后在第二“制备”步骤中，掺入交联或硫化体系；

[0108] • 捏合整体混合物到低于 120℃ 的最高温度；和

[0109] • 以想要的形状，例如轮胎面来挤出或压制如此得到的橡胶组合物。

[0110] 例如，第一（非制备性）阶段在单个热机械步骤中进行，其间将除了硫化体系之外的所有必要的基本组分、任选额外的覆盖剂或加工助剂和各种其它添加剂都加入到合适的混合器例如标准密闭式混合机中。为了对组合物进行额外的热机械处理，在冷却混合物和中间物（冷却温度优选低于 100℃）之后，可在该密闭式混合机中进行热加工的第二步骤，特别以进一步提高增强填料和其它成分在弹性体基体中的分散性。在该非制备性阶段，总的捏合时间优选为 2–10 分钟。

[0111] 在将得到的混合物冷却之后，在低温下将硫化体系引入通常是外混合机例如开炼机中；随后混合整体混合物（制备阶段）若干分钟，例如 5–15 分钟。

[0112] 然后将由此获得的最终组合物以片的形式进行压制，或者进行挤出以形成用于制造半成品的橡胶型材，所述半成品例如轮胎面、胎冠帘布层、侧壁、外胎帘布层、胎圈或护板。

[0113] 硫化（或固化）以已知方式在通常为 130–200℃ 的温度下进行一段足够的时间，所述时间可尤其根据固化温度、所用硫化体系、所用组合物的硫化动力学或者例如橡胶的尺寸而变化，例如为 5–90 分钟。

[0114] 硫化体系优选基于硫和主要硫化促进剂，特别是次磺酰胺型促进剂。在第一非制备性阶段期间和 / 或在制备阶段，将各种已知的硫化促进剂或辅助促进剂如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物（特别是二苯基胍）等加入到该硫化体系中。硫含量优选为 0.5–3.0phr，主要促进剂的含量优选为 0.5–5.0phr。

[0115] 理所当然，本发明既涉及上述在所谓“未固化”状态下（即在固化之前）的橡胶组合物，还涉及在所谓“固化的”或硫化的状态下（即在交联或硫化之后）的橡胶组合物。

[0116] 根据本发明的组合物可以单独使用，或者与其它可用于例如制造轮胎的橡胶组合物作为共混物（即作为混合物）使用。

[0117] 本发明在下面部分通过实施例和图 1 进行说明，所述实施例应当被认为是示例性的而非限制性的。

[0118] 图 1：对于基于本发明弹性体的组合物 B 和 C， $\tan \delta$ 作为温度函数的变化。

[0119] II. 所用的测量和试验

[0120] 在固化前，对本发明的弹性体进行如下所述的表征。

[0121] II-A- 数均分子量 M_n 的确定

[0122] 除非另有说明, 否则数均分子量都是通过以下等式给出: $M_n = \text{所用单体的重量} \times \text{转化率} / \text{活性碱金属或碱土金属的理论摩尔数}$, 已知活性碱金属或碱土金属的理论摩尔数 = 加入的碱金属或碱土金属的总摩尔数 - 用于中和杂质的碱金属或碱土金属的摩尔数。

[0123] II-B- 利用尺寸排阻层析 (SEC) 技术测定聚合物的分子量分布

[0124] 聚合物制备

[0125] 在分析之前, 不对聚合物进行特殊处理。只是将其溶解在四氢呋喃中至浓度为 1g/1 左右。

[0126] 测量原理

[0127] 在溶解于四氢呋喃中时, 将聚合物链根据其所占尺寸进行分离: 聚合物链所占的体积越大, 其可以进入的柱孔隙越少且洗脱时间越短。

[0128] SEC 不是绝对方法, 其可以对聚合物分子量分布进行估定。依据标准, 可确定数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w) 且可计算多分散指数 ($PI = M_w/M_n$)。

[0129] 将聚合物溶解在四氢呋喃中至浓度为 1g/1。将 100 μ l 体积的溶液注射通过尺寸排阻层析柱。流动相, 四氢呋喃, 以 1ml/min 的速度被洗脱。在 35°C 的恒温箱中使柱恒温。用在 35°C 下恒温的折光计进行检测。柱的固定相是基于具有可控孔隙率的聚(苯乙烯/二乙烯基苯)凝胶。

[0130] 所用的材料

[0131] - 液相色谱系统, 例如装有在线脱气塔的 Waters Alliance 2690 系统;

[0132] - 折光计, 例如 Waters 2410 折光计;

[0133] - 用于获取和处理数据的软件, 例如 Waters Millennium³² 软件;

[0134] - 恒温柱箱 (column oven), 例如 Waters Columns Heater Module;

[0135] - 用于过滤四氢呋喃的 0.45 μ m 孔隙率过滤器; 和

[0136] - 色谱柱:

[0137] 串联安装 2 个柱:

[0138]

编号	仪器	分子量范围 (g/mol)	长度 (mm)	内径 (mm)	粒径 (μ m)	商品名	参照 (通过指示)
柱 1	WATERS	2000-10 ⁷	300	7.8	10	Styragel HT6E	WAT044219
柱 2	WATERS	2000-10 ⁷	300	7.8	10	Styragel HT6E	WAT044219

[0139] II-C 从干燥聚合物的溶液来测定 25°C 下 0.1g/dl 的聚合物甲苯溶液的固有粘度

[0140] 原理

[0141] 通过在毛细管中测定聚合物溶液的流动时间 t 和甲苯的流动时间 t_0 来确定所述固有粘度。

[0142] 在置于 25°C $\pm$ 0.1°C 的恒温槽中的 Ubbelohde 管中 (毛细管直径为 0.46mm, 容量为 18-22ml), 测量甲苯的流动时间和 0.1g/dl 聚合物溶液的流动时间。

[0143] 固有粘度通过以下等式得到:

$$[0144] \quad \eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{(t)}{(t_0)} \right]$$

[0145] 其中

[0146] C: 聚合物甲苯溶液的浓度, 单位为 g/dl;

- [0147] T: 聚合物甲苯溶液的流动时间, 单位为秒 ;
- [0148] t_0 : 甲苯的流动时间, 单位为秒 ; 和
- [0149] η_{inh} : 固有粘度, 单位为 dl/g。
- [0150] II-D- 通过 C-13NMR 确定聚合物的微观结构 :
- [0151] 试样制备
- [0152] - 溶剂 : $CDCl_3$ (3ml) ;
- [0153] - 试样的重量 : 200mg (对波谱质量有着强烈影响, 有必要尽可能地浓缩) ;
- [0154] - 溶解条件 : 环境温度, 1h-2h (最少) ; 和
- [0155] - 过滤 : 在有颗粒处于悬浮状态的情况下。

[0156] NMR 试验的设定

[0157] 光谱计 : BRUKER AV250s

[0158] 探测器 : DUAL $^{13}C/^{1}H$ 10mm

[0159] 脉冲序列 :

[0160] • zgig

[0161] • ns = 8192

[0162] • d1 = 6s

[0163] • SW = 180ppm

[0164] • TD = 16k

[0165] 取数时间 : 10 小时 30 分钟

[0166] II-E- 门尼塑性 (对弹性体实施), 如下文所述。

[0167] II-F- 测定聚合物的玻璃化转变温度 :

[0168] 聚合物的玻璃化转变温度 T_g 通过差示扫描量热法来测定。

[0169] 在固化之前和之后对橡胶组合物进行表征, 如下所述。

[0170] II-1. 门尼塑性

[0171] 使用如 ASTM D1646 标准所描述的振荡稠度计。门尼塑性的测量根据以下原则进行 : 将在未固化状态下 (即固化之前) 的组合物在加热到 100°C 的圆柱形腔室中进行模塑。预热 1 分钟之后, 根据情况, 宽度较窄的转子或较宽转子在试样中以 2rpm 的速度旋转, 在旋转 4 分钟之后测量保持这种运动的工作转矩。门尼塑性, 分别为 (ML1+4) 和 (MS1+4), 表示为“门尼单位” (UM, 其中 1UM = 0.83N.m)。

[0172] II-2. 拉伸试验

[0173] 该试验可以确定弹性应力和断裂时的性能。除非另有说明, 否则该试验都是根据 1988 年 9 月的法国标准 NFT46-002 进行的。在二次拉伸时 (即, 在为测量本身提供的伸长率下, 一个循环的调节之后) 测量 10% 伸长率 (表示为 MA10)、100% 伸长率 (表示为 MA100) 和 300% 伸长率 (表示为 MA300) 下的标称正切模量 (表观应力, MPa)。还测量了拉伸强度 (以 Mpa 表示) 和断裂伸长率 (以 % 表示)。所有的这些拉伸试验都是根据法国标准 NFT40-101 (1979 年 12 月) 在标准温度 (23±2°C) 和湿度 (50±5% 相对湿度) 下进行的。

[0174] II-3. 肖氏硬度 A

[0175] 根据 ASTM D2240-86 标准来估定固化后组合物的肖氏硬度 A。

[0176] II-4. 动态性能

[0177] 根据 ASTM D5992-96 标准,在粘度分析仪 (MetraVib VA4000) 上测量动态性能 $\Delta G_{\max}^*$ 和 $\tan \delta_{\max}$ 。根据 ASTM D1349-99 标准,在标准温度条件 (23°C) 下,记录了硫化组合试样 (厚度为 4mm、横截面为 400mm² 的圆柱形试样) 对 10Hz 频率下的简单交变剪切中的正弦应力的响应。应变幅度扫描在 0.1% -50% (向外周期),然后在 50% -1% (回旋周期) 之间进行。收集的结果是复动态剪切模量 (G^*);用在 0.1-50% 的幅度范围和 50% 的应变振幅下的最大 G'' 测量值表示的复动态剪切模量 G'' ,记为 $G''_{\max}$ 23°C;以及损失系数 $\tan \delta$ 。对于回旋周期,指出了检测到的 $\tan \delta$ 最大值,记为 $\tan \delta_{\max}$,以及在 0.15 和 50% 应变下的值之间复模量的差 (ΔG^*)。

[0178] II-5. 滞后性能的测定

[0179] 在标准温度条件下 (23°C) 或在较高温度下 (60°C),通过在第 6 次冲击时测量设定能量下试样回弹的能量损失来评估滞后性能,其以 % 表示,由下式得出:

[0180] $PH(\%) = 100[(W_0 - W_1)/W_0]$,其中 W_0 :提供的能量; W_1 :恢复的能量。

[0181] III. 本发明示例性的实施方案

[0182] III-1. 制备弹性体

[0183] A- 包含平均 2×5 个 M_n 为 10000 (BR) 的聚丁二烯接枝和一个 M_n 为 2×50000 的 BR 核的弹性体的合成。

[0184] - 合成 M_n 为 10000 的活性聚丁二烯

[0185] 在 10 升的反应器中装入 5500ml 通氮的甲基环己烷和 870ml 丁二烯。将介质加热到 60°C,用 350 μ mol 的 BuLi 来中和杂质,并引入了 40ml 的 1.415mol/l 的 sBuLi。在 60°C 下聚合 40 分钟后,将反应介质的温度降低至 -5°C。

[0186] - 合成 M_n 为 10000 的聚丁二烯大分子单体

[0187] 在 -5°C 下,引入 8.7ml 的氯甲基苯乙烯 (VBC)。在 -5°C 下接触 17 小时之后,温度重新被升高到 60°C。

[0188] - 大分子单体的聚合,随后是丁二烯的聚合以及与二甲基二氯硅烷的偶联反应

[0189] 引入 13.1ml 的 1.415mol/l 的 sBuLi (其 39% 用于中和过量的 VBC),然后引入 9.6ml 的 100g/l 四氢化糠基乙基醚溶液。在 60°C 下聚合大分子单体 30 分钟后,加入 870ml 丁二烯。在 60°C 下聚合 15 分钟后,加入 9.7ml 的 0.536mol/l 二甲基二氯硅烷。在 60°C 下接触 30 分钟后,将在 150ml 通气甲苯中稀释的 1.4ml 甲醇加入反应介质中。

[0190] 最后,将 0.5phr 的 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)加入到聚合物溶液中。在氮气氛围中在 60°C 减压下炉中干燥之后,聚合物被干燥回收。

[0191] 如此制备的弹性体的表征:

[0192] $T_g(\Delta T)$: -76°C (16)

[0193] 乙烯基: 34.7% (其 61% 在主链中)

[0194] 反式: 37%

[0195] 顺式: 29%

[0196] 25°C 下在甲苯中 0.1g/dl 下的固有粘度: 1.38

[0197] 0.1g/dl 下的固有粘度:

[0198] - 在与 VBC 反应并用甲醇终止之前的聚丁二烯: 0.26*

- [0199] - 大分子单体 :0.29*
- [0200] - 用甲醇终止的聚大分子单体 :0.49*
- [0201] - 大分子单体 / 丁二烯嵌段聚合物 :0.78
- [0202] - SEC 分析 M_n :89 136
- [0203] M_w :155 885
- [0204] PI :1.75.
- [0205] * 在 0.2g/dl 下测量。
- [0206] B- 包含平均 2×5 个 M_n 为 10000 的 SBR 接枝和一个 M_n 为 2×75000 的 SBR 核的弹性体的合成 :
- [0207] - 首先制备 $AlLiR_4$ 溶液 :
- [0208] 向 55.62ml 的通气甲基环己烷中引入 7.43ml 的 0.9425mol/l $nBuLi$ 和 8.2ml 的 0.8747mol/l 三辛基铝。
- [0209] - 合成 M_n 为 10000 的活性 SBR
- [0210] 在 10 升的反应器中装入 5455ml 通氮的甲基环己烷、398.5ml 丁二烯、100.0ml 苯乙烯和在所装入的苯乙烯中稀释的 0.605ml 乙基四氢化糠基醚 (ETE)。将该介质升温到 40℃, 用 400 μ mol 的 $sBuLi$ 中和杂质并引入 25.4ml 的 1.38mol/l $sBuLi$ 。在 40℃ 下聚合 55 分钟后, 反应介质被冷却。也就是说, 5 分钟后温度为 29℃。
- [0211] - 合成 M_n 为 10000 的 SBR 大分子单体
- [0212] 接下来, 将 45.7ml 先前制备的 $LiAlR_4$ 溶液 (即 1.025 摩尔当量的 ETE) 在 29℃ 下注入。在大约 20 分钟内, 将温度降低到 -12℃, 并引入 5.5ml 的氯甲基苯乙烯 (VBC, 即 1.1 摩尔当量的活性锂)。在 -7℃ 下经过一夜之后, 将温度升高到 60℃。
- [0213] - 大分子单体的聚合, 随后是丁二烯和苯乙烯的聚合, 然后与二甲基二氯硅烷的偶联反应
- [0214] 在 60℃ 下引入 8.62ml 的 1.38mol/l $sBuLi$ (41% 用于中和过量的 VBC) 和 ETE 在甲基环己烷中的溶液 (0.835mol/l 下 8.37ml)。大分子单体在 60℃ 下聚合 30 分钟后, 注入 525g 具有 74% 丁二烯和 26% 苯乙烯的混合物。在维持在 58-63℃ 的温度下进行聚合。22 分钟后, 将 6.8ml 的 0.413mol/l 二甲基二氯硅烷在甲基环己烷中的溶液引入反应介质中。在 60℃ 下 30 分钟的接触时间后, 向反应介质中加入 0.82ml 在 150ml 通气甲苯中稀释的甲醇。
- [0215] 最后, 将 0.4phr 的 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚) 加入聚合物溶液中。在氮气氛下 60℃ 减压下炉中干燥之后, 聚合物被干燥回收。
- [0216] 表征
- | [0217] 制备的弹性体 | 接枝 |
|--------------------------------------|------------|
| [0218] 苯乙烯 :25.4% | 苯乙烯 :23.9% |
| [0219] 乙烯基 :58.0% | 烯基 :59.4% |
| [0220] 反式 :21.7% | 反式 :21.7% |
| [0221] 顺式 :20.4% | 顺式 :20.4% |
| [0222] 25℃ 下甲苯中 0.1g/dl 下的固有粘度 :1.87 | |
| [0223] SEC 分析 M_n :96 529 | |

[0224] M_w :240 827 和

[0225] PI :2.50

[0226] C- 包含平均 2×5 个 M_n 为 10000 的 BR 接枝和一个 M_n 为 2×75000 的 SBR 核的弹性体的合成。

[0227] - 合成 M_n 为 10000 的活性 BR

[0228] 在 10 升的反应器中装入 5500ml 通氮的甲基环己烷和 543ml 丁二烯。将介质升温到 60°C , 用 $600 \mu\text{mol}$ 的 $n\text{BuLi}$ 中和杂质并引入 25.6ml 的 1.38mol/l $s\text{BuLi}$ 。 60°C 下聚合 50 分钟后, 反应介质的温度被降低至 -5°C 。

[0229] - 合成 M_n 为 10000 的 BR 大单体

[0230] 在 -5°C 下, 引入 5.5ml 氯甲基苯乙烯 (VBC, 1.1 摩尔当量的活性锂)。在 -5°C 下接触一夜之后, 温度被重新升至 60°C 。

[0231] - 大分子单体聚合, 随后丁二烯和苯乙烯的聚合, 然后与二甲基二氯硅烷的偶联反应

[0232] 在 60°C 下引入 8.11ml 的 1.38mol/l $s\text{BuLi}$ (其 37% 用于中和过量的 VBC) 和 ETE 在甲基环己烷中的溶液 (0.804mol/l 下 8.8ml)。在 60°C 下大分子单体聚合 30 分钟后, 注入 529g 的具有 74% 丁二烯和 26% 苯乙烯的混合物。聚合在保持在 $56-63^\circ\text{C}$ 的温度下进行。22 分钟后, 加入 6.7ml 的 0.422mol/l 二甲基二氯代甲硅烷在甲基环己烷中的溶液。在 60°C 下 30 分钟的接触时间之后, 向反应介质中加入在 150ml 通气甲苯中稀释的 0.82ml 甲醇。

[0233] 最后, 向聚合物溶液中加入 0.4phr 的 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)。在氮气氛下 60°C 减压下炉中干燥之后, 聚合物被干燥回收。

[0234] 表征

[0235] 制备的弹性体 接枝

[0236] 苯乙烯 :14.9%

[0237] 乙烯基 :33.7% 乙烯基 :7.1%

[0238] 反式 :34.9% 反式 :49.8%

[0239] 顺式 :31.8% 顺式 :43.1%

[0240] 25°C 下甲苯中 0.1g/dl 下的固有粘度 :1.97

[0241] SEC 分析 M_n :123616

[0242] M_w :263626 且

[0243] PI :2.13

[0244] D- 包含平均为 2×5 个 M_n 为 10000 的 BR 接枝和一个 M_n 为 2×50000 的 BR 核的 EB1 嵌段弹性体的合成。

[0245] - 合成 M_n 为 10000 的活性聚丁二烯

[0246] 在反应器中加入 49687ml 通氮的甲基环己烷和 8184ml 丁二烯。介质被升温到 60°C , 用 4.54mmol 的 BuLi 中和杂质, 并引入 2111ml 的 0.252mol/l $s\text{BuLi}$ 。在 60°C 下聚合 50 分钟后, 反应介质被降温至 -5°C 。

[0247] - 合成 M_n 为 10000 的聚丁二烯大分子单体

[0248] 在 -5°C 下, 引入 160ml 的 3.5mol/l 氯甲基苯乙烯 (VBC)。在 -5°C 下接触一夜之后, 重新升温至 60°C 。

[0249] - 大分子单体的聚合,随后丁二烯的聚合以及与二甲基二氯硅烷的偶联反应

[0250] 先加入 597ml 的 0.252mol/l sBuLi (其 29% 用来中和过量的 VBC), 然后加入 582ml 的 0.134mol/l 四氢化糠基乙基醚溶液。大分子单体在 60℃ 下聚合 30 分钟后, 加入 8184ml 丁二烯。在升温至 76℃ 的温度下聚合 14 分钟后, 加入 1404ml 的 0.035mol/l 二甲基二氯硅烷。在 60℃ 下接触 30 分钟后, 向反应介质中加入 641ml 的 0.5mol/l 在通气甲苯中的甲醇。

[0251] 最后, 向聚合物溶液中加入:

[0252] -0.8phr 的 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚), 和

[0253] -0.2phr 的 N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对亚苯基二胺。

[0254] 在 Welding(单螺杆挤出机, 其装有具有 1 个 3mm 孔和 6 个 6mm 孔的模具) 上反萃取并干燥之后, 聚合物被干燥回收。

[0255] 如此制备的弹性体的表征

[0256] $T_g(\Delta T)$: -80℃

[0257] 乙烯基: 31.0%, 反式: 39.7%, 顺式: 29.3%

[0258] 25℃ 下甲苯中 0.1g/dl 下的固有粘度: 1.55

[0259] SEC 分析: M_n 为 114106, M_w 为 205235, PI 为 1.80

[0260] (ML 1+4): 47

[0261] 接枝表征: 乙烯基: 8.2%, 反式: 54.9%, 顺式: 36.9% E- 包含平均 2×5 个 M_n 为 10000 的 BR 接枝和一个 M_n 为 2×75000 的 BR 核的 EB2 嵌段弹性体的合成。

[0262] - 合成 M_n 为 10000 的聚丁二烯

[0263] 在反应器中加入 53 172ml 通氮的甲基环己烷和 5391ml 丁二烯。介质被升温到 60℃, 用 4.45mmol 的 BuLi 中和杂质, 并引入 1419ml 的 0.247mol/l sBuLi。在 60℃ 下聚合 60 分钟后, 反应介质被降温至 -5℃。

[0264] - 合成 M_n 为 10000 的聚丁二烯大分子单体

[0265] 在 -5℃ 下, 引入 105ml 的 3.5mol/l 氯甲基苯乙烯 (VBC)。在 -5℃ 下接触一夜之后, 重新升温至 60℃。

[0266] - 大分子单体聚合, 随后丁二烯的聚合以及与二甲基二氯硅烷的偶联反应

[0267] 先加入 424ml 的 0.247mol/l sBuLi (其 33% 用来中和过量的 VBC), 然后加入 586ml 的 0.134mol/l 四氢化糠基乙基醚溶液。大分子单体在 60℃ 下聚合 30 分钟后, 根据以下方式加入 8086ml 丁二烯: 首先单次注入 1300ml, 然后大约 4 分钟后以 250g/min 的速度将余量加入。在升温至 40-76℃ 的温度下聚合 15 分钟后, 加入 882ml 的 0.035mol/l 二甲基二氯硅烷。在 60℃ 下接触 30 分钟后, 向反应介质中加入 421ml 的 0.5mol/l 通气甲苯中的甲醇。

[0268] 最后, 向聚合物溶液中加入:

[0269] 0.8phr 的 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚), 和

[0270] 0.2phr 的 N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对亚苯基二胺。

[0271] 在 Welding(单螺杆挤出机, 其装有具有 1 个 3mm 孔和 6 个 6mm 孔的模具) 中反萃取并干燥之后, 聚合物被干燥回收。

[0272] 如此制备的弹性体的表征

- [0273] $T_g(\Delta T)$: -74°C
- [0274] 乙烯基 :36.0%, 反式 :36.6%, 顺式 :27.4%
- [0275] 25°C下在甲苯中 0.1g/dl 下的固有粘度 :2.15
- [0276] SEC 分析 : M_n 为 120673, M_w 为 258258, PI 为 2.14
- [0277] (ML 1+4) :85
- [0278] 接枝表征 :乙烯基 :7.8%, 反式 :54.9%, 顺式 :37.3%
- [0279] EB2 为 3 次合成的结果 :
- [0280] $T_g(\Delta T)$: -74°C
- [0281] 乙烯基 :35.7%, 反式 :36.2%, 顺式 :28.1%
- [0282] 25°C下甲苯中 0.1g/dl 下的固有粘度 :2.15
- [0283] (ML 1+4) :91
- [0284] SEC 分析 : M_n 为 125160, M_w 为 256558, PI 为 2.05
- [0285] - 未支化的线性对照弹性体 (线性三嵌段 BR) 的合成
- [0286] 在反应器中加入 41 826ml 通氮的甲基环己烷和 1335ml 丁二烯。介质被升温到 60°C, 用 2.72mmol 的 BuLi 中和杂质, 并引入 351ml 的 0.247mol/l sBuLi。在 60°C 下聚合 70 分钟后 (100%转化), 顺序引入下述物质 :
- [0287] 458ml 的 0.134mol/l 四氢化糠基乙基醚溶液 ;
- [0288] 根据以下方式加入 10018ml 丁二烯 :首先单次注入 1300ml, 然后大约 4 分钟后以 250g/min 的速度将余量加入。在升至 75°C 的温度下聚合 23 分钟后, 加入 1091ml 的 0.035mol/l 二甲基二氯硅烷。在 60°C 下接触 30 分钟后, 向反应介质中加入 521ml 的 0.5mol/l 在通气甲苯中的甲醇。
- [0289] 最后, 向聚合物溶液中加入 :
- [0290] 0.8phr 的 2,2'-亚甲基双 (4-甲基-6-叔丁基苯酚), 和
- [0291] 0.2phr 的 N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对亚苯基二胺。
- [0292] 在反萃取并在氮气氛下 50°C 减压下炉中干燥之后, 聚合物被干燥回收。
- [0293] 如此制备的弹性体的表征
- [0294] $T_g(\Delta T)$: -61°C
- [0295] 乙烯基 :49.3%, 反式 :28.4%, 顺式 :22.3%
- [0296] 25°C下甲苯中 0.1g/dl 下的固有粘度 :1.65
- [0297] SEC 分析 : M_n 为 122728, M_w 为 137716, PI 为 1.12
- [0298] 1st BR 嵌段的表征 :乙烯基 :7.5%, 反式 :53.7%, 顺式 :38.8%
- [0299] M_n :11543 ; M_w :12193 ;PI :1.06
- [0300] “线性三嵌段 BR” 是 4 次合成的结果 :
- [0301] $T_g(\Delta T)$: -61°C (8)
- [0302] 乙烯基 :49.3%, 反式 :28.4%, 顺式 :22.3%
- [0303] 25°C下甲苯中 0.1g/dl 下的固有粘度 :1.65
- [0304] SEC 分析 : M_n 为 128 936, M_w 为 150 025, PI 为 1.16
- [0305] 这些弹性体的物理化学表征总结于下表 1 中
- [0306] 表 1

[0307]

	线性三嵌段 BR	EB1	EB2
固有粘度 (dl/g)	1.65	1.55	2.15
门尼 (ML1+4) 100℃	—	47	91
流动性 (150kg)	—	349	146
核的 M_n	150000	100000	150000
接枝数	2×1	2×5	2×5
接枝的 M_n	10000	10000	10000
总体微观结构			
% 1.2	49.3	31	35.7
% 反式	28.4	39.7	36.2
% 顺式	22.3	29.3	28.1
接枝的微观结构			
% 1.2	7.5	8.2	7.8
% 反式	52.9	54.9	54.9
% 顺式	39.6	36.9	37.3
核的微观结构			
% 1.2	54.8	53.8	54.3
% 反式	25.1	24.5	23.7
% 顺式	20	21.7	22
T_g (°C)	-61.4	-79.9	-74
dT (°C)	8	14	15
密度	0.895	0.911	0.897
PI	1.16	1.80	2.05

[0308] 本领域技术人员将明白改变合成条件可以得到其它根据本发明的弹性体。

[0309] III-2. 橡胶组合物的制备

[0310] 根据本发明上文 III-1-D 和 E 所述的以分批模式制备的两批支化嵌段弹性体, 一批具有的数均分子量为 $M_n = 100000\text{g/mol}$ (EB1), 另一批的核的数均分子量为 $M_n = 150000\text{g/mol}$ (EB2), 而参照弹性体 (线性三嵌段 BR) 的核的分子量为 $150\ 000\text{g/mol}$, 并且在每端具有一个接枝; 而弹性体 EB1 和 EB2 在每端平均具有 5 个分子量为 $10\ 000\text{g/mol}$ 的接枝, 将这些弹性体在可硫化的橡胶组合物中进行测试。

[0311] 对于下列测试, 弹性体在用下述的炭黑增强的基础组合物中进行测试 (各种产物的含量以 phr 表示)

[0312] 弹性体 100

[0313] 炭黑 N234 50

[0314] ZnO 3

[0315] 硬脂酸 2

[0316] 抗氧化剂* 1

[0317] 硫溶胶 2H 1.2

[0318] 促进剂** 1.2

[0319] *: N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对亚苯基二胺 (来自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD);

[0320] **: N-环己基-2-苯并噻唑基-次磺酰胺 (来自 Flexsys 的 Santocure CBS)

[0321] 混合物在以下混合条件下制备

[0322] - 0 分钟: 弹性体 + 炭黑 + ZnO + 硬脂酸

[0323] - 5 分钟 :滴加

[0324] 在约 400cm³ 的混合器中,对于叶片平均速度为 85rpm 持续 5 分钟直到达到 160℃ 的最大滴落温度(maximum dropping temperature)的步骤中通过热加工制备各组合物,而掺入硫化体系的步骤在 30℃ 的开炼机中进行 3-4 分钟。

[0325] 随后为了测量其物理或机械性能,将由此得到的组合物以片(2-3mm 的厚度)或者以橡胶薄片形式压制,或者挤出以形成在切割和 / 或组装成所需尺寸以后可直接用作例如轮胎半成品,尤其用作轮胎面的型材。

[0326] III-3. 对基于炭黑的组合物的评价

[0327] 以上制备的组合物性能在下表 2 中给出。

[0328] 表 2

[0329]

组合物	A	B	C
Gum	线性三嵌段 BR (参照)	EB1	EB2
门尼 (MS1+4) 100℃	43. 6	49. 6	90. 2
肖氏 A 硬度 23℃	66. 97	55. 07	64. 13
MAS 10 (Mpa)	5. 974	3. 172	5. 357
MAS 100 (Mpa)	2. 078	1. 272	2. 336
MAS 300 (Mpa)	2. 453	1. 678	break
MAS 300/MAS 100	1. 18	1. 31	break
23℃ 的损耗 (%)	37. 59	44. 32	42. 32
应变 (%)	33. 08	47. 94	34. 93
60℃ 的损耗	33. 42	32	32. 07
应变 (%)	37. 89	56. 21	42. 37
G*0. 1% (MPa) 23℃	4. 94	2. 91	3. 67
G*50% (MPa)	1. 78	1. 06	1. 63
Δ G 23℃ (MPa)	3. 17	1. 85	2. 04
G'' max (MPa) 23℃	0. 698	0. 622	0. 645
G'' 50% (MPa)	0. 288	0. 301	0. 369
Tan δ _{max} 23℃	0. 214	0. 323	0. 252

[0330] 因此令人吃惊的是,分别基于本发明的弹性体 EB1 和 EB2 的组合物 B 和 C 在 23℃ 下的滞后性能显著大于基于参照三嵌段丁二烯弹性体 (BR) 的组合物 A 的滞后性能。

[0331] 滞后性能的这些不同可以确定,组合物 B 和 C 与参照组合物 A 相比,在接近 T_g 的温度范围中具有显著改进的阻尼特性。

[0332] 在高温 (60℃) 下,组合物 B 和 C 的滞后性能 (回弹损耗) 等于参照组合物 A 的。

[0333] 在图 1 中给出的 Tan δ 作为温度函数的变化可以说明对于基于本发明弹性体的组合物 B 和 C,其滞后性在 0-60℃ 的温度范围内的提高。

[0334] 概括的说,由于在橡胶组合物中掺入了本发明的弹性体,在一定温度范围内可以获得比标准炭黑共混物显著提高的滞后性。

[0335] 本发明在可用于制造结合入外胎组成中的成品或半成品例如内衬层、侧壁和胎面的橡胶组合物中有特别有利的应用;以及在得到具有改善的抓着力或舒适性的轮胎中有特别有利的应用。

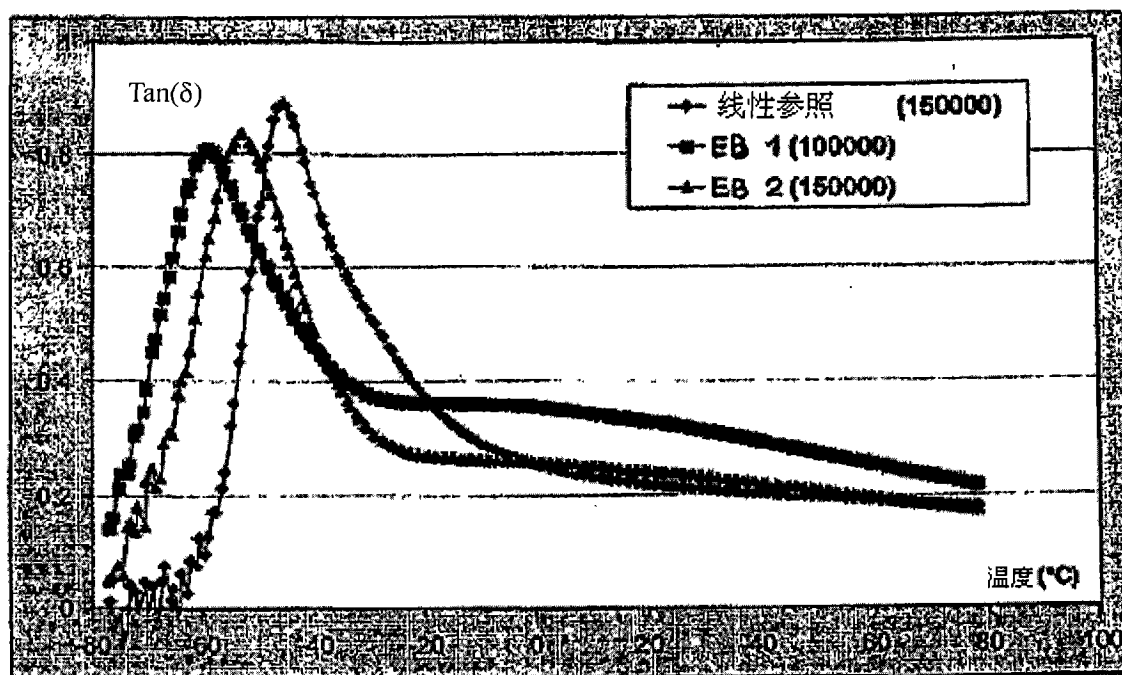


图 1