(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 890593 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 890593

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F297/04
B60C 1/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.02.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.02.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.08.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.02.1988 DE 3804547

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Hüls Aktiengesellschaft,** Postfach 13 20 D-4370 Marl, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Herrmann, Christoph,** BRD, SAKSA, (DE)
2 • **Hellermann, Walter,** BRD, SAKSA, (DE)
3 • **Fuchs, Hans-Bernd,** BRD, SAKSA, (DE)
4 • **Nordsiek, Karl-Heinz,** BRD, SAKSA, (DE)
5 • **Wolpers, Jürgen,** BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Butadieeniin, isopreeniin ja styreeniin perustuvat ABC-lohkokopolymeraatit, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö

Butadien-, isopren- och styrenbaserade ABC-blockkopolymerisat, förfarande för deras framställning samt deras användning

Butadieeniin, isopreeniin ja styreeniin perustuvat ABC-lohkokopolymeraatit, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö - Butadien-, isopren- och styrenbaserade ABC-blockkopolymerisat, förfarande för deras framställning samt deras användning

Keksintö koskee butadieeniin, isopreeniin ja styreeniin perustuvia tyydyttymättömiä elastomeerisia ABC-lohkokopolymeraatteja, niiden valmistusta ja niiden käyttöä renkaan kulutuspintojen valmistukseen.

Rengasteollisuuden käyttämille kautsuille asetetaan tunnetusti seuraavat vaatimukset:

- kylmävirtauksen on oltava mahdollisimman pieni,
- kautsujen tulee käyttäytyä hyvin esiintulevissa sekoitusprosesseissa,
- kautsujen tulee muovausprosesseissa olla juoksevia,
- kautsujen tulee olla hyvin vulkanoituvia.

Tämän lisäksi on huomioitava vaatimukset, jotka niiden käyttöalue rengasalalla asettaa. Renkaan kulutuspinnoille asetetut vaatimukset ovat tunnetusti viime aikoina kasvaneet:

a) niiden tulee olla matalissa lämpötiloissa edelleen erittäin elastisia,
b) niillä tulee olla hyvät märkäkitkaominaisuudet,
c) niiden tulee olla erittäin kulumiskestäviä ja vastaavasti pitkäikäisiä,
d) niiden tulee dynaamisessa rasituksessa muodostaa mahdollisimman vähän lämpöä. Niiden vierintävastuksen tulee olla mahdollisimman pieni, jotta ajoneuvon polttoaineenkulutus olisi mahdollisimman alhainen.

On tunnettua, että koestettaessa kautsuja vääntövärähtelytestissä niiden mekaanisen vaimennuksen logaritminen vaimennussuhde riippuu lämpötilasta, jolloin tämä voi-

daan esittää graafisesti kullekin kautsulle tunnusomaisena käyränä. Renkaan kulutuspinnoille asetetut vaatimukset sattuvat kohdalleen lähinnä silloin, kun vaimennuskäyrällä on mahdollisimman leveä värähtelyvaimennusalue (vrt. K.H. Nordsiek, Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 38, 178 (1985) ja 39, 599 (1986).

On myös tunnettua, että renkaan kulutuspintojen mainitut osittain vastakkaiset ominaisuudet määräytyvät aivan olennaisesti tähän tarkoitukseen käytettyjen kautsujen tyypistä ja koostumuksesta. Tavallisesti käytettyihin monomeerisiin raaka-aineisiin, kuten butadieeniin, isopreeniin ja styreeniin perustuvat homopolymeerit eivät vielä ole tyydyttävästi täyttäneet näitä vaatimuksia (vrt. EP-hakemusjulkaisu 0 054 204 ja JP-hakemusjulkaisu 82/87 406).

Eri kautsujen seoksilla on käytännössä se haitta, ettei mainittua ominaisuusspektriä saavuteta, eikä haluttua rengasteknillistä laatua voida luotettavasti toistaa. Sen vuoksi tarvitaan kautsuja, jotka tulevat mahdollisimman pitkälle edellä esitettyä ominaisuusluetteloa vastaan. Tämä päämäärä tulisi periaatteessa voida saavuttaa kautsuilla, jotka muodostuvat erilaisia lohkoja sisältävistä polymeereista.

Tämän keksinnön puitteissa ei polymeerin lohkoilla tarkoiteta pelkästään niitä ketjusegmenttejä, jotka muodostuvat erilaisista monomeerirakenneosista, vaan myös sellaisia segmenttejä, jotka - ulkoisista menetelmäparametreista riippuen - eroavat toisistaan monomeerirakenneosien sen sitoutumistavan tai osuuden suhteen, jona ne on rakennettu ketjusegmenttiin.

EP-hakemusjulkaisussa 0 054 204 kuvatussa butadieeni-isopreenikopolymeerissä on tosin alku- ja loppupäässään

erilainen isopreenipitoisuus, jonka voidaan osoittaa johtuvan isopreenin pienemmästä polymeroitumistaipumuksesta butadieeniin verrattuna, mutta sitä ei edellä esitetyssä mielessä voida pitää lohkokopolymeerinä.

Silloinkaan, kun dieenien ja styreenin kopolymeraation aikana muutetaan styreenin osuutta (vrt. DE-hakemusjulkaisu 31 08 583), ei saada minkäänlaista lohkokopolymeeriä, vaan juoksevia välituotteita. Haluttu parannus rengasteknillisiin ominaisuuksiin on myös tässä vielä riittämätön. DE-hakemusjulkaisussa 31 08 583 kuvataan 1-faasisia kautsujärjestelmiä, joilla on vaimennusmaksimi, joka aiheutuu erittäin kapealla lämpötila-alueella olevasta lasisiirtymäpisteestä.

Parannus saavutetaan vasta silloin, kun valmistetaan kopolymeeri kahdesta erilaisesta lohkosta A ja B, jotka eroavat toisistaan rakenteeltaan ja/tai koostumukseltaan.

Siten esim. DE-hakemusjulkaisussa 31 51 139 kuvataan tilastollista styreeni-butadieeni-lohkokopolymeeriä. Lohkot eroavat toisistaan butadieenipitoisuuksiltaan ja vinyylisidoksien määrältään. Ne sekoitetaan toisiinsa siten, että ne ovat hyvin sekoittuneita ja että kahden erillisen vaimennushuipun sijasta esiintyy vain yksi ainoa.

DE-hakemusjulkaisun 35 30 438 kohteena ovat kautsumassat, jotka sisältävät vähintään 20 % styreeni-butadieeni-lohkokopolymeeriä. Lohkot eroavat toisistaan styreenipitoisuudeltaan, vinyylisidosten määrältään ja - sen seurauksena - lasisiirtymälämpötilaltaan. Tässä tapauksessa tan delta-käyrässä on maksimivaimennus ainoastaan kapealla lämpötila-alueella.

JP-hakemusjulkaisussa 83/122 907 kuvataan haaraantuneita kautsuja, jotka saadaan esim. metallisen tetrahalogeeniyhdisteen, kuten $SnCl_4$ ja lohkokopolymeerien, jotka muodostuvat polyisopreeni- ja polybutadieenilohkosta, välisellä reaktiolla. Molemmat lohkot muodostuvat siten homopolymeeristä. Reaktiolla metallisen kytkentäaineen kanssa saatu tähtimäinen kautsu muodostaa 1-faasikautsujärjestelmän, jolla on lasisiirtymäpiste.

GB-patenttijulkaisussa 2 090 840 kuvataan lohkokopolymeereja, jotka saadaan dieenien polymeraatiolla tai dieeniseosten kopolymeraatiolla, ja joiden lohkot eroavat toisistaan 1,2- ja/tai 3,4-rakenneyksikköjen pitoisuudeltaan 20 - 50 mooli-%. Tällaisten lohkokopolymeerien valmistus tapahtuu käyttämällä erilaisia määriä kokatalysaattoria ja erilaisissa lämpötiloissa.

EP-hakemusjulkaisussa 0 173 791 kuvataan kulutuspintoja, joiden kautsukomponentit voivat sisältää 30 - 100 % butadieeniin, isopreeniin ja mahdollisesti styreeniin ja/tai piperyleeniin perustuvia lohkokopolymeraatteja. Lohkokopolymeraatit valmistetaan kokatalysaattorien läsnäollessa korotetussa lämpötilassa, ja niissä voi olla esimerkiksi ABC-rakenne. Polymeraatit sisältävät aina butadieeniin perustuvan päätelohkon, joka valmistetaan nousevassa lämpötilassa ja jossa sen vuoksi on suhteellisen suuri osuus 1,2-rakenneyksikköjä ja epätasainen vinyyliryhmien jakautuma. Myöskään näillä lohkokopolymeraateilla ei vielä ole riittävän leveää tasaista vaimennuskäyrää, jotta ne optimaalisesti täyttäisivät kaikki renkaille asetetut ominaisuusvaatimukset (kts. vertailuesimerkki A). Sen vuoksi jo tässä julkaisussa ehdotetaan saatuja lohkokopolymeraatteja sekoitettavaksi muiden kautsukomponenttien kanssa (kts. vaatimus 1 ja esimerkki 2).

Kaikilla esitetyillä lohkokopolymeereilla on ainakin yksi seuraavista puutteista:

1. Lohkokopolymeerit eivät tyydyttävästi täytä edellä mainittuja vaatimuksia rengasmateriaalina käytön suhteen.
2. Lohkojen sekoitettavuudessa esiintyy ongelmia.
3. Vaimennuskäyrässä on vain kapea vaimennusmaksimi.
4. Tarvitaan suuria määriä suhteellisen kallista isopreenia.

Nyt käsillä olevan keksinnön tarkoituksena oli kehittää butadieeniin, isopreeniin ja styreeniin perustuvia ABC-lohkokopolymeraatteja, joilla on värähtelyvaimennusalueeltaan niin leveä vaimennuskäyrä, että enää ei ole tarpeen sekoittaa mukaan muita kautsukomponentteja värähtelyvaimennusalueen laajentamiseksi. Tämän värähtelyvaimennusalueen tulisi suositeltavasti olla välillä -90°C - +30°C.

Nyt on yllättäen löydetty tällaisia ABC-lohkokopolymeraatteja, joiden perustana on 40 - 80 % butadieeniä, 5 - 40 % isopreenia ja 2 - 30 % styreeniä.

Ne sisältävät

40 - 75 % lohkoa A, joka sisältää styreeni- ja butadieeniyksikköjä tai isopreeni- ja butadieeniyksikköjä, joissa vinyyli- tai vastaavasti isopropenyyliryhmien pitoisuus on pienempi kuin 15 %,

25 %:iin asti lohkoa B, joka sisältää styreeni- ja butadieeniyksikköjä tai isopreeni- ja butadieeniyksikköjä, joiden vinyyli- tai vastaavasti isopropenyylipitoisuus on yli 70 %, tai

25 %:iin asti lohkoa B', joka sisältää styreeni-, isopreeni- ja mahdollisesti butadieeni-

yksikköjä, joissa tasaisesti jakautuneiden isopropenyyli- tai vastaavasti vinyyliryhmien pitoisuus on pienempi kuin 15 %, ja

20 - 55 % lohkoa C, joka sisältää styreeni- ja isopreeniyksikköjä ja mahdollisesti butadieeniyksikköjä, joiden isopropenyyli- tai vastaavasti vinyylipitoisuus on yli 70 %.

Butadieeniyksikköjen osuus lohkossa A on suositeltavasti 70 - 95 %. Butadieeniyksikköjen osuus lohkossa B on suositeltavasti 50 - 90 %. ABC-lohkokopolymeraatit voivat olla sekä lineaarisia että haaraantuneita. Haaraantuneisuus voidaan aikaansaada haaraantumisaineen avulla polymeroinnin aikana tai kytkentäaineen avulla polymeroinnin lopuksi.

Menetelmällä lohkokopolymeraattien valmistamiseksi monomeerien anionisella polymeraatiolla inertissä orgaanisessa liuottimessa Li-orgaanisen yhdisteen ja kokatalysaattorin läsnäollessa on tunnusomaista, että ensin valmistetaan lohko A butadieenin ja styreenin tai butadieenin ja isopreenin polymeraatiolla, kun kokatalysaattoria ei ole läsnä. Sen jälkeen valmistetaan lohko B siten, että lisätään kokatalysaattori ja polymerointia jatketaan. Seuraavaksi lisätään vielä puuttuva kolmas monomeeri, joka on butadieeni, isopreeni tai styreeni ja polymerointi suoritetaan loppuun. Lohkon C polymerointi voidaan suorittaa myös juuri lisätyllä monomeeriseoksella, jonka täytyy sisältää isopreeniä ja styreeniä ja voi lisäksi sisältää butadieeniä.

Vaihtoehtoisesti on mahdollista valmistaa lohko B', jolloin lisätään vielä puuttuva kolmas monomeeri, joka on butadieeni, isopreeni tai styreeni ja polymeraatiota jatketaan. Lohko C aloitetaan sitten lisäämällä kokatalysaattoria. Tällöin on edelleen mahdollista lisätä sa-

manaikaisesti lisämonomeeri, joka on butadieeni, isopreeni tai styreeni.

Siten seuraavat tunnusmerkit ovat olennaisia tälle menetelmälle ja vastaavasti sen avulla saataville polymeraateille:

I. Lohko A sisältää aina kaksi monomeeria, nimittäin butadieenin ja isopreenin tai butadieenin ja styreenin. Näiden tunnusmerkkien osalta eroavat ABC-lohkokopolymeraatit selvästi samankaltaisista polymeraateista, jotka on kuvattu tämän hakemuksen etuoikeuspäivän jälkeen julkiseksi tulleessa DE-patenttihakemuksessa 37 10 002 (Butadieeni-ja isopreeniperustaiset ABC-lohkokopolymeraatit, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö; FI-patenttihakemus 87 3468).

II. Lohko A sisältää pienen määrän alkenyylisivuryhmiä. Siinä tapauksessa, että lohko A saadaan polymeroimalla butadieeniä ja styreeniä, on vinyylin osuus pienempi kuin 15 painoprosenttia. Siinä tapauksessa, että lohko A saadaan polymeroimalla butadieeniä ja isopreeniä, on vinyylin ja isopropenyylin osuus yhteensä pienempi kuin 15 painoprosenttia.

III. On tunnettua, että näillä kolmella monomeerillä, butadieenillä, isopreenillä ja styreenillä on erilainen reaktiivisuus, ja sen vuoksi - jopa yhtä suurilla (molaarisilla) lähtömäärillä - useimmissa tapauksissa ne polymeroinnin alussa sitoutuvat polymeeriin erilaisina määrinä. Tästä riippumatta ovat vinyyli- tai vastaavasti isopropenyyliryhmät edullisesti jakaantuneet tasaisesti esiintyvien butadieeni- tai vastaavasti isopreeniyksiköiden kesken. Tämä pitää paikkansa kaikkien kolmen lohkon suhteen.

IV. Olennaista on, että keskimmäinen lohko aloitetaan lisäämällä kokatalysaattoria tai lisäämällä kolmatta monomeeria. Tämä tarkoittaa siis esimerkiksi sitä, että butadieenin ja isopreenin seoksen polymeroinnin jälkeen lisätään styreeniä. Butadieenin tai isopreenin osuudet voivat myös muuttua. Käytännössä menetellään tavallisesti siten, että ensin aloitetaan lohkon A polymerointi suuremmalla määrällä monomeereja ja lohkon B' polymeroinnin aloittamiseksi ainoastaan lisätään kolmas monomeeri. On kuitenkin myös mahdollista aloittaa lohkon B' polymerointi juuri lisätyllä monomeeriseoksella.

V. Aina sen mukaan, onko valmistettu lohko B vai lohko B', on kaksi erilaista mahdollisuutta lohkon C valmistamiseksi. Tämä lohko sisältää suuren määrän vinyyli- ja isopropenyyliyksiköitä. Butadieenin läsnäolo ei ole välttämätön.

Lopuksi keksinnön tarkoituksena on myös ABC-lohkokopolymeraattien käyttö renkaan kulutuspintojen valmistukseen vaatimuksen 13 mukaisesti.

Seuraavaksi menetelmää kuvataan yksityiskohtaisemmin.

Reaktioväliaineena käytetään inerttiä orgaanista liuotinta. Erityisen sopivia ovat 6 - 12 hiiliatomin hiilivedyt kuten pentaani, heksaani, heptaani, oktaani ja dekaani sekä niiden sykliset analogit. Myös aromaattiset liuottimet kuten bentseeni, tolueeni, ksyleeni, ym. ovat sopivia. Luonnollisesti myös edellisten liuottimien seoksia voidaan käyttää.

Katalysaattorina käytetään alkyylilitiumyhdisteitä, jotka voidaan helposti saada litiumin reaktiolla vastaavien alkyylihalogenidien kanssa. Alkyylitähteissä on 1 - 10

hiiliatomia. Yksittäiset vetyatomit voidaan substituoida fenyylitähteillä. Seuraavat alkyylilitiumyhdisteet ovat erityisen sopivia: metyylilitium, etyylilitium, pentyylilitium; ja ennen muuta n-butyylilitium.

Kylmävirtauksen parantamiseksi suoritetaan ainakin yksi polymerointivaihe edullisesti vähäisen määrän haaraantumisainetta, kuten esim. divinyylibentseeniä (DVB), läsnäollessa. 100 osaa monomeereja kohti käytetään enintään 0,5 osaa DVB:tä. Tällainen lisäys jätetään pois, kun polymeroinnin jälkeen suoritetaan kytkentä.

Katalysaattorin ja haaraantumisaineen tyyppi ja määrä valitaan yleensä siten, että saadulla lohkokopolymeraatilla on seuraavat ominaisuudet:

Mooney-viskositeetti (ML_{1-4}, 100°C, DIN 53 523): 35-120;

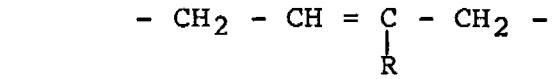
Epäyhtenäisyys U = (Mw/Mn) - 1, geelipermeaatiokromatografisella analyysilla (GPC-analyysi) määriteltynä: 0,6 - 3,0;

Defo-elastisuus (80°C, DIN 53 514): $\geq$ 20.

Tässä menetelmässä valmistetaan toiset lohkot ilman kokatalysaattoria ja toiset kokatalysaattorin läsnäollessa.

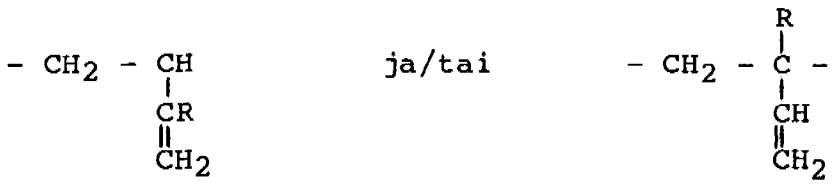
Ensimmäisessä tapauksessa, nimittäin ilman kokatalysaattoria, työskennellään 20 - 120°C:n, suositeltavasti 20 - 80°C:n lämpötiloissa, ja saadaan dieenin tapauksessa polymeraatteja, jotka sisältävät yli 85 % 1,4-rakenneyk-

sikköjä, joiden yleinen kaava on



R = H (butadieeni)
R = CH_3 (isopreeni)

Toisessa tapauksessa on tarkoituksena saada polymeraatteja, joissa on mahdollisimman suuri osuus 1,2- ja/tai 3,4-rakenneyksikköjä.



R = H (butadieeni)
R = CH_3 (isopreeni)

Kokatalysaattorien valinta ja lisättävä määrä perustuu siten niiden kykyyn säätää mikrorakennetta, ts. ohjata polymeraation kulkua ottaen huomioon mahdollisimman täydellinen 1,2- ja/tai 3,4-rakenneyksikköjen muodostuminen.

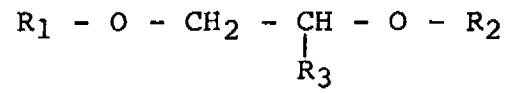
Kokatalysaattori valitaan yleensä ryhmästä

- eetterit
- tertiaariset amiinit tai
- eetteripitoiset tertiaariset amiinit.

Sopivia eettereitä ovat esimerkiksi

- etyleeniglykolin ja dietyleeniglykolin dialkyylieetterit, joiden alkyyliryhmissä on kulloin C-atomeja neljään asti.

Erityisesti haaraantuneiden lohkokopolymeerien valmistuksessa ovat suositeltavia yleisen kaavan



mukaiset eetterit, jolloin R_3 on vety tai metyyli- tai etyyliryhmä ja R_1 ja R_2 ovat alkyylitähteitä, joissa on erilainen lukumäärä C-atomeja ryhmästä metyyli, etyyli, n- ja isopropyyli sekä n-, iso-, sek.- ja tert.butyyli, ja kummankin alkyylitähteen C-atomien summa on 5 - 7.

Sopivia tertiaarisia amiineja ovat esim. N,N,N',N'-tetrametyylietyleenidiamiini, N,N,N',N'-tetraetyylietyleenidiamiini ja trietyleenidiamiini.

Sopivia eetteripitoisia amiineja ovat N-metyylimorfoliini ja N-etyylimorfoliini.

Kokatalysaattoria käytetään suhteessa 2:1 - 30:1, erityisesti 2:1 - 15:1 laskettuna katalysaattorin mooliluvusta. Korkeammissa lämpötiloissa tarvitaan yleensä suurempia määriä kokatalysaattoria toivotun mikrorakennesäädön saavuttamiseksi. 100°C:n reaktiolämpötiloja ei tulisi ylittää. Polymeraatio suoritetaan sopivasti vakiolämpötilassa. On myös mahdollista työskennellä nousevassa tai laskevassa lämpötilassa; tässä tapauksessa on kuitenkin huolehdittava siitä, ettei mikrorakenne periaatteellisesti muutu.

Sopivilla toimenpiteillä on huolehdittava siitä, ettei polystyreenilohkojen pitoisuus ABC-lohkokopolymeraatissa ylitä 2 paino-%:a. (Menetelmä polystyreenilohkojen pitoisuuden määrittämiseksi on esitetty perusteoksessa Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Band 14/1 (1061), sivulla 698.) On myös mahdollista lisätä lohkoon C osa styreenistä polymeraation loppupuolella.

On tunnettua, että joillekin kokatalysaattoreiksi ehdotetuille yhdisteille on ominaista estää polystyreenilohkojen muodostumista. Vastaava ominaisuus on yhdisteillä, joita kutsutaan satunnaistajiksi, ja jotka useimmiten ovat alkoholaattien sekä orgaanisten karboksyyli- ja sulfonihappojen kaliumsuoloja.

Menetelmän erään erityisen suoritusmuodon mukaisesti voidaan polymeraation lopettamisen jälkeen esiintyvät "elävät polymeerit" muuttaa kytkentäaineella haaraantuneiksi tai tähtimäisiksi lohkokopolymeraateiksi.

Sopivia kytkentäaineita ovat polyepoksidit, kuten epoksidoitu pellavansiemenöljy, polyisosyanaatit, polyketonit kuten 1,3,6-heksaanitrioni, polyanhydridit kuten esimerkiksi pyromelliittihapon dianhydridi ja dikarboksyylihappoesterit kuten adipiinihappodimetyyliesteri. Erityisen sopivia ovat

- alkuaineiden Si, Ge, Sn ja Pb tetrahalogenidit, erityisesti $SiCl_4$,

- orgaaniset yhdisteet, joilla on yleinen kaava $R_n[SiHal_3]_n$, jossa n = 1 - 6, erityisesti n = 1 ja 2. Tällöin R on n-arvoinen orgaaninen tähde, esimerkiksi alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen tähde. Esimerkkeinä mainittakoon 1,2,4-tris(2-trikloorisilyyli-etyyli)-sykloheksaani, 1,8-bis(trikloorisilyyli)-oktaani ja 1-(trikloorisilyyli)-oktaani,

- orgaaniset yhdisteet, jotka sisältävät ainakin kerran ryhmityksen $>SiHal_2$, kuten esim. dimetyylisilyylikloridi,

- halogeenisilaanivedyt, joiden yleinen kaava on $Si(H)_m(Hal)_{4-m}$, jolloin $3 \geq m \geq 1$

- di- ja trivinyylibentseenit, kuten esim. 1,4-divinyylibentseeni.

Menetelmä voidaan suorittaa sekä epäjatkuvana että jatkuvana.

Vaimennuskäyrän avulla alan ammattimies pystyy reaktio-oloja säätämällä valmistamaan lohkokopolymeraatteja, jotka voidaan jalostaa ominaisuuskombinaatioiltaan halutunlaisiksi renkaan kulutuspinnoiksi.

Saadut amorfiset polymeraatit sekoitetaan, jos ne on tarkoitus jalostaa vulkanisaateiksi, aktiivisten, vahvistavien täyteaineiden, vulkanointiaineen ja tavallisten lisäaineiden kanssa. Yleensä tämä sekoittaminen on suoritettava leikkausvoimia hyväksikäyttämällä.

Massat, jotka on tarkoitettu renkaan kulutuspinnoiksi, muodostetaan yleensä kulutuspinta-aihioiksi. Homogenoinnissa ja muovauksessa, joka voi tapahtua esimerkiksi ekstruuderissa, valitaan lämpötila- ja aikaolot siten, ettei minkäänlaista vulkanoitumista tapahdu.

Vulkanoitavien massojen kautsukomponentit sisältävät esimerkiksi 70 - 100 paino-% keksinnön lohkokopolymeraattia ja 0 - 30 paino-% kautsuja ryhmästä, johon kuuluu tunnettuja amorfisia yleiskautsuja, kuten esim. styreenibutadieeni-kautsu, 1,4-cis-polybutadieeni, 1,4-cis-polyisopreeni ja luonnonkautsu.

Aktiiviset, vahvistavat täyteaineet ovat esimerkiksi aktiivisuudeltaan erilaisia renkaan kulutuspintanokia, mahdollisesti silaanitartunta-aineilla käsiteltyjä korkeadisperssejä piihappoja ja niiden seoksia.

Tavalliset vulkanointiaineet sisältävät esim. rikkiä kiihdyttimien kanssa yhdistelmänä. Vulkanointiaineen määrä riippuu vulkanoitavan massan muista komponenteista, ja voidaan määrittää yksinkertaisilla suuntaa-antavilla kokeilla.

Lisäaineina voidaan käyttää kautsutekniikassa tavallisia pehmitinöljyjä, suositeltavasti aromaattisia, alifaatti-

sia ja nafteenisia hiilivetyjä, sekä tavallisia apuaineita, kuten esimerkiksi sinkkioksidia, steariinihappoa, hartsihappoja, vanhenemisen suoja-aineita ja otsonisuojavahoja tavallisina määrinä.

Keksinnön mukaiset lohkokopolymeraatit sopivat henkilö- ja kuorma-autonrenkaiden kulutuspintojen valmistukseen, ja tällöin sekä uusien renkaiden valmistukseen että vanhojen renkaiden pinnoitukseen.

Näille renkaan kulutuspinnoille ovat tunnusomaisia seuraavat edulliset ominaisuudet:

- hyvä kitkavastus märkänä
- hyvä kulumiskestävyys
- pieni vierintävastus ja siten pieni polttoaineenkulutus
- hyvä kulutuskestävyys
- jokasään ominaisuudet

Liuotinaineena käytettiin hiilivetyseosta, joka sisälsi noin 50 % heksaania. Muita tämän hydratun C_6-seoksen ainesosia olivat erityisesti pentaani, heptaani ja oktaani sekä niiden isomeerit. Liuotin riisuttiin N_2:lla ja lopuksi kuivattiin huokoskooltaan 0,4 nm molekyyliseulalla siten että veden määrä laski alle 10 ppm:n.

Orgaaninen litiumyhdiste oli n-butyylilitium, jota, ellei muuta ole mainittu, käytettiin 15 paino-%:isena liuoksena heksaanissa.

Isopreeni- ja styreenimonomeereja tislattiin eroon stabilisaattorista ja titrattiin n-butyylilitiumilla o-fenantroliinin läsnäollessa.

Glykolieetteri titrattiin n-butyylilitiumilla o-fenantroliinin läsnäollessa.

Divinyylibentseeni (DVB) on m- ja p-divinyylibentseenin seos, ja sitä käytettiin 64%:isena liuoksena heksaanissa.

Saanto määritettiin siten, että määritettiin kiintoainepitoisuus liuottimen ja monomeerien haihduttamisen jälkeen.

Kytkentäsaannolla tarkoitetaan kautsun sitä prosenttiosuutta, jolla, kun se on reagoinut kytkentäaineen kanssa, on tähtimäinen rakenne, ja jolle kytkemättömään kautsuun verrattuna on tunnusomaista huomattavan suuri molekyylipaino. Määritys tapahtuu GPC-analyysilla, jolloin liuottimena käytetään tetrahydrofuraania ja pylväsmateriaalina polystyreeniä. Polymeraattien luonne selvitetään valonsirontailmaisimella. Tätä tarkoitusta varten otetaan reaktorista näytteitä ennen kytkentäaineen lisäystä ja reaktion lopuksi.

Mikrorakenne määritettiin IR-spektroskooppisesti. Defo-elastisuus DE määritettiin DIN 53 514:n mukaiseti. Epäyhtenäisyys U määritettiin GPC-analyysin avulla.

Esimerkki 1

Kuivalla typellä huuhdeltuun, ensimmäiseen V2A-sekoitusautoklaaviin pantiin 600 osaa heksaania (teknillinen C_6-seos), 63,5 osaa 1,3-butadieeniä, 13 osaa styreeniä ja 0,02 osaa DVB:tä ja titrattiin n-butyylilitiumilla (BuLi) lämpösähköisen kontrollin alaisena. Polymerointi käynnistettiin 50°C:ssa lisäämällä 0,054 osaa BuLi:a ja pidettiin jäähdyttämällä lähes vakiona. 50 minuutin kuluttua otettiin näyte, jonka reagoimisasteeksi määritettiin 79 % ja jonka mikrorakenne mitattiin (lohko A).

Välittömästi sen jälkeen lisättiin 1,0 osaa dietoksietaania. Lämpötila pidettiin vakiona. 65 minuutin kulut-

tua otettiin näyte, jonka reagoimisasteeksi määritettiin 94 % ja jonka mikrorakenne mitattiin (lohko A + B).

Välittömästi sen jälkeen lisättiin 2 minuutin sisällä toisen V2A-sekoitusautoklaavin sisältö (T = 40°C). Tämä sisälsi BuLi:lla titrattua liuosta, jossa oli 24 osaa isopreenia ja 50 osaa heksaania. Lämpötila pidettiin vakiona.

2,5 tuntia käynnistyksen jälkeen oli reaktio tapahtunut lähes kvantitatiivisesti. Polymerointi pysäytettiin lisäämällä liuosta, jossa oli 0,5 osaa 2,2'-metyleeni-bis-(4-metyyli-6-tert.-butyylifenolia) 2 osassa märkää tolueenia. Liuotin tislattiin pois vesihöyryllä, ja polymeraattia kuivattiin 24 tuntia 70°C:ssa kiertoilmakuivauskaapissa.

Esimerkit 2 - 4

Kokeet suoritettiin kuten esimerkissä 1. Lisätyt määrät ja muuttuvat reaktioparametrit nähdään taulukosta 1.

Taulukko 1

	Esimerkki 2	Esimerkki 3	Esimerkki 4
Lisätään lohkoa A varten osaa heksaania	285	285	600
osaa butadieenia	60	55	60
osaa isopreenia	-	-	15
osaa styreeniä	20	15	-
osaa DVB:tä	0,02	0,02	0,02
aloitetaan osalla BuLi:a	0,051	0,055	0,05
Lohkon B aloitus min. kuluttua	62	110	50
reag.aste (%)	67	83	75
lisäämällä osaa kokataly-saattoria	0,75 *)	0,75 *)	1,0 *)
Lohkon C aloitus min. kuluttua	127	178	53
reag.aste (%)	96	100	88
lisäämällä osaa heksaania	200	200	50
osaa butadieeniä	-	5	-
osaa isopreenia	15	15	10
osaa styreeniä	5	10	15
polymeroinnin lopettaminen t. kuluttua	4,5	5,0	2,5

*) 1-tert.-butoksi-2-etoksietaani

**) 1,2-dietoksietaani

Vertailuesimerkki A (EP-OS 0 173 791) s. 16, 19 ja 20).

Taulukko 2

Niiden rakenne-elementtien prosenttiosuus, jotka saatiin seuraavien monomeerien polymeroinnilla

	Butadieeni			Isopreeni		Styreeni
	trans-1,4	1,2 *)	cis-1,4	3,4-	1,4-	
Esim. 1						
Lohko A	50	14	32	-	-	4
Lohko AB	40	19	25	-	-	12
Lohko ABC	28	17	20	18	2	14
Esim. 2						
Lohko A	47	12	34	-	-	-
Lohko AB	39	15	24	-	-	22
Lohko ABC	29	12	20	9	3	27
Esim. 3						
Lohko A	45	12	34	-	-	8
Lohko AB	38	12	29	-	-	21
Lohko ABC	28	11	21	9	4	27
Esim. 4						
Lohko A	49	14	33	2	2	-
Lohko AB	47	18	29	4	2	-
Lohko ABC	28	17	19	13	3	20
Esim. 5						
Lohko A	e.m.	e.m.	e.m.	-	-	e.m.
Lohko AB	43	17	31	-	-	9
Lohko ABC	30	14	24	12	2	18
Vertailu-esim. A	23	34	13	26	5	-

*) Mukaanluettuna isopreeni-1,2

e.m. = ei määrätty

Taulukko 3

ABC-lohkokopolymeraattien karakterisointi

Esim.	1	2	3	4	5	A
lohko A (%)	61	53	57	56	56	e.m.
B (%)*)	11	24	13	10	10	e.m.
C (%)*)	28	23	30	34	34	15
Mooney-visko-siteetti	48	56	72	46	68	76
DE	21	25	36	21	33	72
U	0,9	1,1	1,6	0,8	2,2	1,3
Kytkentäsaanto %	-	-	-	-	77	-
Sakaraluku	-	-	-	-	9	-

*) laskettu saannoista
e.m. = ei määrätty

Kuvat 1 ja 2 esittävät vulkanoitujen koekappaleiden, jotka on valmistettu ISO 2322-1985 (E) Series A ohjeen SBR:lle mukaan, Schmieder-Wolf-torsiogrammeja. Voidaan selvästi havaita, että keksinnön mukaisten esimerkkien torsiogrammit ovat leveämpiä kuin vertailuesimerkin A torsiogrammi.

Esimerkki 5

Sekoitusautoklaaviin pantiin 335 osaa heksaania, 60 osaa butadieeniä ja 6 osaa styreeniä ja titrattiin BuLi:lla loppuun käyttäen lämpösähköistä kontrollia. Polymerointi käynnistettiin 50 °C:ssa lisäämällä 0,077 osaa BuLi:a ja lämpötila pidetään vakiona jäähdyttämällä. 45 minuutin kuluttua otettiin näyte, reaktioaste oli 85 %.

Välittömästi tämän jälkeen lisättiin 0,65 osaa 1,2-dietoksietaania ja polymeroitiin edelleen vakiolämpötilassa. 62 minuutin kuluttua otettu näyte osoitti, että reaktio oli lähes täydellisesti kulunut loppuun. Sen jälkeen lisättiin kahden minuutin aikana toisen sekoitusautoklaavin sisältö (T = 50 °C). Tämä sisälsi 220 osaa heksaania, 7 osaa butadieeniä, 17 osaa isopreeniä ja 10 osaa styreeniä. Lämpötila pidettiin jäähdyttämällä välillä 50 - 56 °C. 88 minuutin kuluttua oli reaktio kulunut täydellisesti loppuun ja lisättiin 0,66 osaa DVB:tä. Pidettiin vielä kaksi tuntia 50 °C:ssa, minkä jälkeen polymerointi pysäytettiin ja suoritettiin loppuvaiheet kuten esimerkissä 1.

GPC-analyysin arviointi osoittaa, että 77 % polymeeristä on kytkeytyneenä. Tämän polymeerin molekyylipaino on noin 9 kertaa suurempi kuin kytkeytymättömän molekyyliketjun.

Patenttivaatimukset:

1. Tyydyttymättömät, elastomeeriset ABC-lohkokopolymeraatit, joiden perustana on

40 - 80 % butadieeni-1,3:a
5 - 40 % isopreenia ja
2 - 30 % styreeniä

jolloin ne sisältävät

40 - 75 % lohkoa A, joka sisältää styreeni- ja butadieeniyksikköjä tai isopreeni- ja butadieeniyksikköjä, joissa jakautuneiden vinyyli- tai vastaavasti isopropenyyliryhmien pitoisuus on pienempi kuin 15 %,

25 %:iin asti lohkoa B, joka sisältää styreeni- ja butadieeniyksikköjä tai isopreeni- ja butadieeniyksikköjä, joiden vinyyli- tai vastaavasti isopropenyylipitoisuus on yli 70 %, tai

25 %:iin asti lohkoa B', joka sisältää styreeni-, isopreeni- ja mahdollisesti butadieeniyksikköjä, joissa tasaisesti jakautuneiden isopropenyyli- tai vastaavasti vinyyliryhmien pitoisuus on pienempi kuin 15 %, ja

20 - 55 % lohkoa C, joka sisältää styreeni- ja isopreeniyksikköjä ja mahdollisesti butadieeniyksikköjä, joiden isopropenyyli- tai vastaavasti vinyylipitoisuus on yli 70 %.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset ABC-lohkokopolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että butadieeniyksikköjen osuus lohkossa A on 70 - 95 %.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset ABC-lohkokopolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että butadieeniyksikköjen osuus lohkossa B on 50 - 90 %.

4. Patenttivaatimuksien 1-3 mukaiset ABC-lohkokopolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että lohko C sisältää 0 - 30 % butadieeniä, 20 - 70 % isopreeniä ja 10 - 60 % styreeniä.

5. Patenttivaatimuksien 1-4 mukaiset ABC-lohkokopolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että lohkokopolymeraatit on haaraannutettu haaraantumis- tai kytkentäaineilla.

6. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten ABC-lohkokopolymeraattien valmistamiseksi monomeerien anionisella polymeraatiolla inertissä orgaanisessa liuottimessa Li-orgaanisen yhdisteen ja kokatalysaattorin läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että

a) ensin valmistetaan lohko A polymeroimalla butadieeniä ja styreeniä tai butadieeniä ja isopreeniä,
b) sitten valmistetaan lohko B siten, että lisätään kokatalysaattoria ja jatketaan polymerointia, tai valmistetaan lohko B' siten, että lisätään vielä puuttuva kolmas monomeeri, joka on butadieeni, isopreeni tai styreeni, ja jatketaan polymerointia ja
c) valmistetaan lohko C siten, että lohkon B polymeroinnin jälkeen lisätään vielä puuttuva kolmas monomeeri, joka on butadieeni, isopreeni tai styreeni tai vastaavasti lohkon B' polymeroinnin jälkeen lisätään kokatalysaattori ja polymerointi suoritetaan loppuun.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että butadieenin kokonaismäärä lisätään jo polymeroinnin alussa, ja vaihe b) suoritetaan - ilman butadieenilisäystä - monomeerisen butadieenin vähintään 50-prosenttisella reaktiolla.

8. Patenttivaatimuksien 6 ja 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään monofunktionaalista Li-orgaanista yhdistettä.

9. Patenttivaatimuksien 6-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokatalysaattorina käytetään etyleeniglykolidialkyylieetteriä, jonka kaava on

$$R_1 - O - CH_2 - CH(R_3) - O - R_2,$$

jossa R_3 on vety tai metyyli- tai etyyliryhmä ja R_1 ja R_2 ovat alkyylitähteitä, joissa on eri määrä hiiliatomeita, ja joita ovat metyyli, etyyli, n- ja isopropyyli ja n-, iso-, sek.- ja tert.-butyyli ja molempien alkyylitähteiden hiiliatomien summa on 5-7.

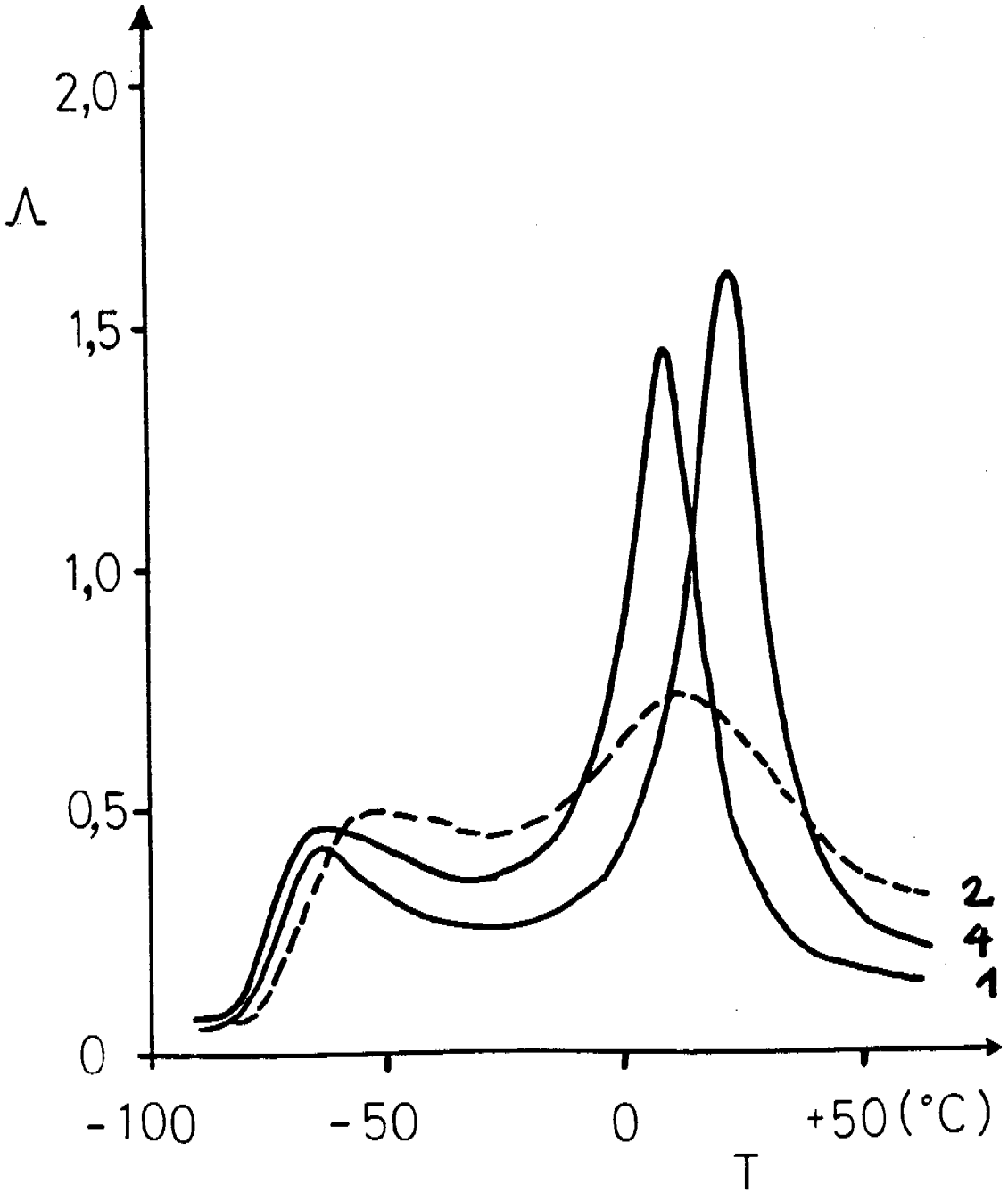
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R_3 on vety.

11. Patenttivaatimuksien 6-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että täydellisen polymeroinnin jälkeen saatujen polymeerien annetaan reagoida kytkentäaineen kanssa.

12. Patenttivaatimuksien 6-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin yksi polymeraation menetelmävaiheista suoritetaan divinyylibentseenin läsnäollessa.

13. Patenttivaatimuksien 1-5 mukaisten ABC-lohkokopolymeraattien käyttö renkaiden kulutuspintojen valmistukseen.

Kuva 1:



Kuva 2:

