



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101326199 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200580052311. 1

B60C 1/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 12. 16

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日
2008. 06. 13

W0 2004/044052 A1, 2004. 05. 27, 说明书第
7-96 段.

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2005/045978 2005. 12. 16

JP 特开平 11-35735 A, 1999. 02. 09, 说明书
第 3-16 段.

(87) PCT申请的公布数据
W02007/070063 EN 2007. 06. 21

JP 特开 2005-36043 A, 2005. 02. 10, 说明书
第 5-19 段.

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯

W0 97/05196 A1, 1997. 02. 13, 说明书第 2 页
第 5 行 - 第 13 页第 14 行.

审查员 沙柯

(72) 发明人 W·H·沃德尔 D·Y-L·钟
R·C·内皮尔 D·S·特蕾西
D·F·鲁克霍特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 王长青

(51) Int. Cl.
C08C 19/00 (2006. 01)
C08L 23/26 (2006. 01)
C08L 21/00 (2006. 01)
C08K 5/09 (2006. 01)
C08L 23/22 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 43 页

(54) 发明名称

用于弹性体组合物的加工助剂

(57) 摘要

本发明提供生产弹性体组合物的方法, 该方法包括使至少一种弹性体与加工助剂接触, 其中该加工助剂包括具有至少一个酸酐基的至少一种官能化的聚合物。本发明还提供由前述弹性体组合物生产的诸如用于轮胎的内衬层之类的制品。

1. 生产弹性体组合物的方法,该方法包括使至少一种弹性体与加工助剂接触,所述弹性体是 C_4 - C_7 异单烯烃衍生的单元和至少一种其他可聚合单元的无规共聚物,其中该加工助剂包括具有至少一个酸酐基的至少一种官能化的聚合物,其中该官能化的聚合物的起始聚合物,在由酸酐官能化之前的分子量 M_n 为 800-2500 和所述加工助剂在 100℃ 下的粘度为 35-1000cSt。

2. 权利要求 1 的方法,其中至少一个酸酐基衍生于马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、丙烯酸琥珀酸酐、2-戊烯二酸酐及其混合物组成的组。

3. 权利要求 1 的方法,其中至少一个酸酐基衍生于马来酸酐。

4. 权利要求 1-3 任何一项的方法,其中所述官能化的聚合物包括范围为 0.5mol% -2.0mol% 的酸酐官能度。

5. 前述权利要求 1-3 任何一项的方法,其中官能化的聚合物包括 C_2 - C_{12} α -烯烃衍生的单元或 C_4 - C_{10} 异烯烃衍生的单元。

6. 前述权利要求 1-3 任何一项的方法,其中官能化的聚合物不含芳族基团或不饱和度。

7. 前述权利要求 1-3 任何一项的方法,其中至少一种弹性体包括卤化丁基橡胶、或异丁烯和甲基苯乙烯的卤化的无规共聚物。

8. 前述权利要求 1-3 任何一项的方法,其中至少一种弹性体包括星形-支化的卤化丁基橡胶。

9. 权利要求 7 的方法,其中卤化丁基橡胶、或异丁烯和甲基苯乙烯的卤化的无规共聚物用氯或溴卤化。

10. 权利要求 8 的方法,其中星形-支化的卤化丁基橡胶用氯或溴卤化。

11. 通过前述任何一项权利要求的方法生产的弹性体组合物。

12. 权利要求 11 的弹性体组合物,其中采用小于或等于 30phr 的加工助剂制造弹性体组合物。

13. 权利要求 11 的弹性体组合物,其中采用小于或等于 20phr 的加工助剂制造弹性体组合物。

14. 由权利要求 11-13 任何一项的弹性体组合物生产的制品。

15. 权利要求 14 的制品,其中制品的透氧率小于或等于 $56.0cc\cdot mm/m^2\cdot 天\cdot mmHg$ 。

16. 权利要求 14 的制品,其中制品的门尼焦烧值 t_5 在 135℃ 下大于或等于 12.5 分钟。

17. 权利要求 14 的制品,其中制品选自轮胎内衬层、球胆、空气膜、内胎、气密层、薄膜、胎面和胎侧。

18. 权利要求 14 的制品,其中制品是多层制品。

用于弹性体组合物的加工助剂

技术领域

[0001] 本发明涉及在生产弹性体组合物中使用的加工助剂。特别地,本发明涉及在生产弹性体组合物中使用的含官能化聚合物的加工助剂。背景技术

[0002] 在轮胎工业中,轮胎与轮胎组件的制造者当制造这些物品时具有无穷的选择。例如,选择轮胎和轮胎组件的商业配方用成分取决于所需的性能平衡和最终用途,例如斜向或径向,以及它的打算用途(例如航空、卡车/公共汽车或机动车)。

[0003] 在各成分的选择中同样重要的考虑因素可能是有效地加工单独的组分或批量的混炼胶,然后进一步下游加工这些未硫化的混炼胶的能力。例如,干燥的固体,尤其不含粉尘的颗粒,如填料可容易空气传输并自动化称取所要求的用量以供在密炼机,例如 Banbury™ 混炼机内批量生产。大块的固体,例如成包的聚合物可要求切割成较小的更加可控的尺寸,以便精确地添加批量生产所要求的用量。液体具有相同的传输、称重问题,而且具有额外的担心,这种担心归因于它们的挥发性和在没有漏料(spillage)的情况下流动的能力。例如,粘稠液体可要求加热,以便在没有发生挥发性气体排放的情况下引起所要求的流速以供精确称取并添加到间歇式密炼机内。

[0004] 而且,进一步下游加工这些未硫化的混炼胶可能高度取决于所使用的特定工厂设备。因此,未硫化的混炼胶的性能,例如门尼粘度和门尼焦烧值将是重要的变量和控制参数,以辅助优化制造效率,这尤其是因为在混炼之后的橡胶加工设备,例如开炼机、辊模(rollerdie)、压延机、挤出机和类似机器的生产容量和速度以及操作温度在全世界的各工厂当中可能显著不同。因此,对这些混炼胶用成分的要求是有助于容易加工未硫化的混炼胶的能力。特别地,当制造轮胎的该部分,例如轮胎的内衬层依赖于不透性时,制造者采用各种各样的方法,其中包括在各种实施方案中广泛使用“丁基”橡胶或弹性体。

[0005] 丁基橡胶,通常地异丁烯和异戊二烯的共聚物(它被任意地卤化)具有广泛的应用,这归因于它们能赋予轮胎所需的不透性。卤化丁基橡胶(卤化丁基橡胶)是在用于客车、卡车/公共汽车和航空应用的轮胎的内衬层内保留空气的聚合物选择。参见,例如美国专利 No. 5922153、美国专利 No. 5491196、EP0102844 和 EP0127998。溴代丁基橡胶、氯代丁基橡胶和支化(“星形-支化”)的卤化丁基橡胶是可针对这些特定应用而配制的异丁烯系弹性体。EXXPRO™ 弹性体(ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX),通常异丁烯和对甲基苯乙烯的卤化无规共聚物也具有特别的兴趣,这归因于它们相对于常规的丁基橡胶的改进。参见,例如美国专利 No. 6293327、美国专利 No. 5386864、美国专利申请公布 No. 2002/151636、JP2003170438 和 JP2003192854(采用商业 EXXPRO™ 弹性体与其他聚合物的共混物的各种方案)。

[0006] 在加工前述弹性体组合物时技术人员各种选择当中,加工助剂的选择愈加重要。当加工轮胎的内衬层用弹性体时,加工助剂是重要的考虑因素,因为它们可影响硫化轮胎的透气性,成型但未硫化的轮胎中各组分粘合到彼此上(称为“生胶粘度”)的能力和/或未硫化的混炼胶的下游加工效率。通过选择合适的加工助剂,制造者可影响加工弹性体时利用的条件和由这些弹性体生产的最终使用的制品的许多性能。例如,较低门尼粘度的

未硫化的混炼胶可允许增加生产速度。然而,太低的门尼粘度可导致拉伸或撕裂未固化的混炼胶,从而潜在地增加废品率。类似地,未固化混炼胶的门尼焦烧值增加可允许使用较高的开炼机、模头(die)、压延机和挤出机和类似机器的操作温度。

[0007] 过去,工业上通常接受来自精炼工艺的馏分或加工油,例如芳烃油、烷属烃油、环烷油及其混合物以辅助加工弹性体组合物。参见,例如美国专利 No. 5162409 和美国专利 No. 5631316。然而,使用这些成分可导致增加空气膜(air membrane),例如内衬层的透气性。最近,对聚丁烯加工助剂产生了巨大的兴趣,这是因为它们能降低空气膜组件的透气性同时维持使用轮胎和/或制造中其他所需的性能。参见例如,美国专利 No. 6710116、美国专利申请公布 No. 2005/0027062、W02002/32995、W02002/32992、W02002/32993、W02002/48257 和 W02004/009700。使用聚丁烯加工助剂代表与过去努力的根本转变,因为通过聚合工艺,而不是来自精炼工艺的馏分来生产这些加工助剂。

[0008] 其他背景参考文献包括 W02004/058874 和 JP2003292705。

[0009] 然而,需要甚至更进一步的改进来提供更多的选择和灵活性,以便当决定如何加工弹性体时,鉴于特定的最终使用制品所需的性能来平衡制造者必须考虑的性能。例如,仍然期望进一步降低轮胎的空气膜组件的透气性或者维持空气膜组件的透气性和/或降低未硫化的混炼胶的加工局限性。本发明通过使用此处所述的含官能化聚合物的加工助剂,从而提供更多的选择来满足这一需求。发明内容

[0010] 本发明提供生产弹性体组合物的方法,该方法包括使至少一种弹性体与加工助剂接触,其中该加工助剂包括具有至少一个酸酐基的至少一种官能化聚合物。

[0011] 在另一实施方案中,本发明还提供由前述弹性体组合物生产的用于轮胎的内衬层之类的制品。具体实施方式

[0012] 现描述本发明的各种具体实施方案,变通方案和实施例,其中包括为了理解所要求保护的发明目的而采用的优选实施方案和定义。

[0013] 参考周期表的“族”,如 HAWLEY' S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, p. 852 (第 13 版,1997) 中所述,使用周期表各族新的编号方案。

[0014] 淤浆是指从稀释剂、单体、路易斯酸和引发剂中沉淀的含一定体积稀释剂的聚合物。淤浆浓度是基于淤浆的总体积,部分或完全沉淀的聚合物的体积百分数。

[0015] 可使用聚合物指代均聚物、共聚物、共聚体、三元共聚物等。同样,共聚物可指代含至少一个单体和任选地其他单体的聚合物。

[0016] 当聚合物描述为含单体时,单体以该单体的聚合形式或者该单体的衍生物形式存在于聚合物内。然而,为了便于说明,简单地使用措辞含(各)单体或类似物。同样,当催化剂组分描述为含该组分的中性稳定形式时,本领域的技术人员要充分地理理解,该组分的离子形式是与该单体反应产生聚合物的形式。

[0017] 橡胶是指与下述 ASTM D 1566 定义一致的任何聚合物或聚合物的组合物:“能从大的变形中恢复且可以或者已经被改性为其中基本上不溶于(但可溶胀于)沸腾溶剂内的状态...的材料”。弹性体是可与术语橡胶互换地使用的术语。

[0018] 弹性体组合物是指含至少一种以上所定义的弹性体的任何组合物。

[0019] ASTM D 1566 定义的硫化橡胶料是指“由弹性体配混的交联的弹性材料,易于通过小的力产生大的变形,一旦除去变形力,则能快速、强有力地恢复为大致其起始尺寸和形

状”。硫化的弹性体组合物是指经历和 / 或包括硫化过程或者使用有效量的硫化剂或硫化包装产生的任何弹性体组合物,它是可与术语硫化橡胶料互换使用的术语。

[0020] ASTM D 1566 定义的热塑性弹性体是指橡胶状材料,“它可通过聚合物的温度范围特征,反复加热软化和冷却硬化,且在软化状态下可成型为制品”。热塑性弹性体是至少两种聚合物的微相分离的体系。一相是在室温下不流动的硬质聚合物,但当加热时成为使热塑性弹性体得到强度的流体。另一相是软质橡胶状聚合物,它使热塑性弹性体得到其弹性。硬质相典型地为主要或连续相。

[0021] ASTM D 1566 定义的热塑性硫化胶是指“通过动态硫化产生的具有化学交联的橡胶相的热塑性弹性体”。动态硫化是“紧密地熔体混炼热塑性聚合物和合适的反应性橡胶状聚合物,产生具有化学交联橡胶相的工艺...”。橡胶相不管交联与否,典型地为次要或分散相。

[0022] 术语“phr”是以 100 份橡胶计的份数,或者“份”,且是本领域常见的度量单位,其中相对于全部弹性体组合物的总量测量组合物中各组分。对于全部橡胶组分来说,不管 1、2、3 或更多种不同的橡胶组分存在于给定的配方内,总的 phr 或份数总是定义为 100phr。所有其他非橡胶组分相对于 100 份橡胶求出比值并以 phr 表达。这一方式可容易地基于橡胶的相同相对比例,比较,例如不同组合物之间的硫化剂或填料负载等的水平,且在调节仅仅一种或更多种组分的含量之后不需要再计算每一组分的百分数。

[0023] 异丁烯系指具有在其上具有两个取代基的至少一个碳的任何烯烃单体。

[0024] 多烯烃是指具有两个或更多个双键的任何单体。在优选的实施方案中,多烯烃是含两个共轭双键的任何单体,例如共轭二烯烃,如异戊二烯。

[0025] 异丁烯系弹性体或聚合物是指包括至少 70mol% 来自异丁烯的重复单元的弹性体或聚合物。

[0026] 烃是指主要含氢和碳原子的分子或分子的片段。在一些实施方案中,烃还包括烃的卤化变体和含杂原子的变体,正如以下将更加详细地描述的。

[0027] 烷基是指可通过从烷烃的化学式中减少一个或更多个氢,衍生于烷烃的烷属烷基,例如甲基 (CH_3) 或乙基 (CH_3CH_2) 等。

[0028] 芳基是指形成芳族化合物,例如苯、萘、菲、蒽等的环结构特征的烃基,且典型地在其结构内拥有交替的双键(“不饱和度”)。芳基因此是通过从芳族化合物的化学式中减少一个或更多个氢,衍生于芳族化合物的基团,例如苯基 (C_6H_5)。

[0029] 取代是指至少一个氢基被至少一个取代基取代,所述取代基选自例如卤素(氯、溴、氟或碘)、氨基、硝基、磺氧基(磺酸酯基或烷基磺酸酯基)、硫醇、烷硫醇和羟基;具有 1-20 个碳原子的直链或支链的烷基,其中包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等;烷氧基、具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷氧基,并包括例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基和癸氧基;卤代烷基,它是指被至少一个卤素取代的具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷基,并包括例如氯代甲基、溴代甲基、氟代甲基、碘代甲基、2-氯乙基、2-溴乙基、2-氟乙基、3-氯丙基、3-溴丙基、3-氟丙基、4-氯丁基、4-氟丁基、二氯甲基、二溴甲基、二氟甲基、二碘甲基、2,2-二氯乙基、2,2-二溴乙基、2,2-二氟乙基、3,3-二氯丙基、3,3-二氟丙基、4,4-二氯丁基、4,4-二溴丁基、4,4-二氟丁基、三氯甲基、三氟甲基、2,

2,2-三氟乙基、2,3,3-三氟丙基、1,1,2,2-四氟乙基和2,2,3,3-四氟丙基。因此,例如“取代苯乙烯单元”包括对甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯等。丁基橡胶

[0030] 可用于本发明实践的优选的弹性体包括异丁烯系均聚物或共聚物。如上所述,异丁烯系弹性体或聚合物是指含至少 70mol% 来自于异丁烯的重复单元的弹性体或聚合物。这些聚合物可描述为 C_4 - C_7 异单烯烃衍生的单元,例如异丁烯衍生的单元和至少一种其他可聚合单元的无规共聚物。异丁烯系共聚物可以或者可以没有被卤化。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,弹性体是丁基类型的橡胶或支化的丁基类型橡胶,特别是这些弹性体的卤化变体。有用的弹性体是不饱和的丁基橡胶,例如烯烃或异烯烃和多烯烃的均聚物和共聚物,或者多烯烃的均聚物。适合于本发明的这些和其他类型的弹性体是公知的且公开于 RUBBER TECHNOLOGY, P209-581 (Morton 编辑, Chapman & Hall 1995), THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK, P105-122 (Ohm 编辑, R. T. Vanderbilt Co., Inc., 1990) 和 Kresge 和 Wang 在 8KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, P 934-955 (John Wiley & Sons, Inc. 第 4 版, 1993) 中。可用于本发明的方法和组合物中的不饱和弹性体的非限定性实例是聚(异丁烯-共聚-异戊二烯)、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯、聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)、天然橡胶、星形-支化丁基橡胶及其混合物。可通过本领域中已知的任何合适的方式制造本发明中有用的弹性体,和本发明不限于此处生产弹性体的方法。

[0032] 弹性体组合物可包括至少一种丁基橡胶。通过使单体混合物反应制备丁基橡胶,该混合物具有至少 (1) C_4 - C_7 异烯烃单体组分,例如异丁烯和 (2) 多烯烃单体组分。在一个实施方案中,异烯烃的范围为全部单体混合物重量的 70-99.5wt%,和在另一实施方案中为 85-99.5wt%。在一个实施方案中,多烯烃组分在单体混合物内的存在量为 30-0.5wt%,在另一实施方案中为 15-0.5wt%。在再一实施方案中,单体混合物重量的 8-0.5wt% 是多烯烃。

[0033] 异烯烃是 C_4 - C_7 化合物,其非限定性实例是诸如异丁基烯(isobutylene)、异丁烯(isobutene)、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、1-丁烯、2-丁烯、甲基乙烯基醚、茚、乙烯基三甲基硅烷、己烯和 4-甲基-1-戊烯之类的化合物。多烯烃是 C_4 - C_{14} 多烯烃,例如异戊二烯、丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、月桂烯、6,6-二甲基富烯、己二烯、环戊二烯、戊间二烯和其他单体,例如在 EP0279456、美国专利 No. 5506316 和美国专利 No. 5162425 中所述。其他可聚合的单体,例如苯乙烯和二氯苯乙烯也适合于在丁基橡胶内均聚或共聚。通过使 95-99.5wt% 异丁烯与 0.5-8wt% 的异戊二烯,或者与 0.5wt% -5.0wt% 的异戊二烯(在另一实施方案中)反应获得本发明的丁基橡胶聚合物的一个实施方案。在例如美国专利 No. 2356128、美国专利 No. 3968076、美国专利 No. 4474924、美国专利 No. 4068051 和美国专利 No. 5532312 中详细地描述了丁基橡胶及其生产方法。还参见例如 W02004/058828、W02004/058827、W02004/058835、W02004/058836、W02004/058825、W02004/067577 和 W02004/058829。

[0034] 理想的丁基橡胶的商业实例是聚(异丁烯-共聚-异戊二烯)的 EXXON™ BUTYL Grades, 其门尼粘度为 30-56(在 125 °C 下 ML1+8) (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX)。理想的丁基类橡胶的另一商业实例是 VISTANEX™ 聚异丁烯橡胶,其分子量粘度平均值为 $0.75-2.34 \times 10^6$ (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX)。星形支化的

丁基橡胶

[0035] 可用于本发明的丁基橡胶的另一实施方案是支化或“星形-支化”的丁基橡胶。这些橡胶公开于例如 EP0678529B1、美国专利 No. 5182333 和美国专利 No. 5071913 中。在一个实施方案中,星形-支化的丁基橡胶(“SBB”)是或者卤化或者没有卤化的丁基橡胶,与或者卤化或者没有卤化的聚二烯烃或嵌段共聚物的组合物。本发明不限于形成 SBB 的方法。聚二烯烃/嵌段共聚物,或支化剂(下文“聚二烯烃”)典型地为阳离子反应性的且在丁基或卤化丁基橡胶的聚合中存在,或者可与丁基橡胶混合形成 SBB。支化剂或聚二烯烃可以是任何合适的支化剂,和本发明不限于制造 SBB 所使用的聚二烯烃类型。

[0036] 在一个实施方案中,SBB 典型地为如上所述的丁基或卤化丁基橡胶,与聚二烯烃和部分氢化的聚二烯烃的共聚物的组合物,所述共聚物选自包括苯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚戊间二烯、天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、三元乙丙橡胶 (EPDM)、乙丙橡胶 (EPR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的组。基于单体的 wt%,这些聚二烯烃在一个实施方案中,以大于 0.3wt%,和在另一实施方案中,以 0.3-3wt%,和在再一实施方案中,为 0.4-2.7wt% 的用量存在。

[0037] 本发明的 SBB 的商业实施方案是 SB Butyl 4266 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX),其门尼粘度为 34-44(在 125°C 下 ML1+8, ASTM D 1646)。此外,SB Butyl 4266 的硫化特征如下所述:MH 为 69±6dN.m, ML 为 11.5±4.5dN.m (ASTM D2084)。卤化丁基橡胶

[0038] 在本发明的所需的实施方案中,弹性体被卤化。通过卤化如上所述的丁基橡胶产品,生产卤化丁基橡胶。可通过任何方式进行卤化,和本发明不限于该卤化工艺。在美国专利 No. 2631984、美国专利 No. 3099644、美国专利 No. 4554326、美国专利 No. 4681921、美国专利 No. 4650831、美国专利 No. 4384072、美国专利 No. 4513116 和美国专利 No. 5681901 中公开了卤化聚合物,例如丁基聚合物的方法。在一个实施方案中,使用溴 (Br₂) 或氯 (Cl₂) 作为卤化剂,在 4-60°C 下在己烷稀释剂内卤化丁基橡胶。在一个实施方案中,卤化丁基橡胶的门尼粘度(在 125°C 下 ML1+8)为 20-70,和在另一实施方案中为 25-55。在一个实施方案中,基于氯代丁基橡胶的重量,卤素 wt% 为 0.1-10wt%,和在另一实施方案中,为 0.5-5wt%。在再一实施方案中,氯代丁基橡胶中的卤素 wt% 为 1-2.5wt%。

[0039] 本发明的合适的卤化丁基橡胶的商业实施方案是 Bromobutyl 2222 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX),其门尼粘度为 27-37(在 125°C 下 ML1+8, ASTM D 1646, 改性),和相对于 Bromobutyl 2222,溴含量为 1.8-2.2wt%。此外,Bromobutyl 2222 的硫化特征如下所述:MH 为 28-40dN.m, ML 为 7-18dN.m (ASTM D2084)。卤化丁基橡胶的另一商业实施方案是 Bromobutyl 2255 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX),其门尼粘度为 41-51(在 125°C 下 ML1+8, ASTM D 1646),和溴含量为 1.8-2.2wt%。此外,Bromobutyl 2255 的硫化特征如下所述:MH 为 34-48dN.m, ML 为 11-21dN.m (ASTM D2084)。星形支化的卤化丁基橡胶

[0040] 在本发明弹性体的另一实施方案中,使用支化或“星形-支化”的卤化丁基橡胶。在一个实施方案中,卤化的星形-支化丁基橡胶是卤化或者没有卤化的丁基橡胶,与卤化或没有卤化的聚二烯烃或嵌段共聚物的组合物。在美国专利 No. 4074035、美国专利 No. 5071913、美国专利 No. 5286804、美国专利 No. 5182333 和美国专利 No. 6228978 中详细地公开了卤化工艺。本发明不限于形成卤化的星形支化丁基橡胶的方法。聚二烯烃/嵌段共

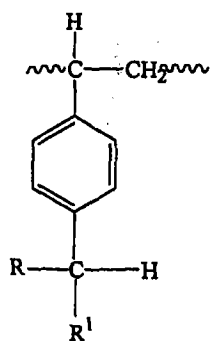
聚物,或支化剂(下文“聚二烯烃”)典型地为阳离子反应性的且在丁基或卤化丁基橡胶的聚合中存在,或者可与丁基或卤化丁基橡胶混合形成卤化的星形支化丁基橡胶。支化剂或聚二烯烃可以是任何合适的支化剂,和本发明不限于制造卤化的星形支化丁基橡胶所使用的聚二烯烃类型。

[0041] 在一个实施方案中,卤化的星形支化丁基橡胶典型地为如上所述的丁基或卤化丁基橡胶,和聚二烯烃与部分氢化的聚二烯烃的共聚物的组合物,所述共聚物选自包括苯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚戊间二烯、天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的组。基于单体的 wt%,这些聚二烯烃在一个实施方案中,以大于 0.3wt%,和在另一实施方案中,以 0.3-3wt%,和在再一实施方案中,为 0.4-2.7wt% 的用量存在。

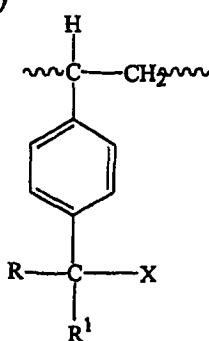
[0042] 本发明的卤化的星形支化丁基橡胶的商业实施方案是 Bromobutyl 6222 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX),其门尼粘度为 27-37(在 125 °C 下 ML1+8, ASTM D 1646),和相对于该卤化的星形支化丁基橡胶,溴含量为 2.2-2.6wt%。此外, Bromobutyl 6222 的硫化特征如下所述:MH 为 24-38dN.m, ML 为 6-16dN.m (ASTM D2084)。卤化的异丁烯-对甲基苯乙烯橡胶

[0043] 本发明的弹性体组合物也可包括含有 C_4 - C_7 异单烯烃,例如异丁烯和烷基苯乙烯共聚单体,例如对甲基苯乙烯的含至少 80%,或者至少 90wt% 对位异构体的至少一种无规共聚物且任选地包括官能化的共聚体,其中存在于苯乙烯单体单元内的至少一个或更多个烷基取代基含有苄基卤素或一些其他的官能团。在另一实施方案中,聚合物可以是乙烯或 C_3 - C_6 α -烯烃和烷基苯乙烯共聚单体,例如对甲基苯乙烯的含至少 80%,或者至少 90wt% 对位异构体的共聚物,且任选地包括官能化的共聚体,其中存在于苯乙烯单体单元内的至少一个或更多个烷基取代基含有苄基卤素或一些其他的官能团。例举的材料的可表征为含有沿着聚合物链无规地间隔的下述单体单元的聚合物:

(1)



(2)



其中 R 和 R^1 独立地为氢、低

级烷基,例如 C_1 - C_7 烷基,和伯或仲烷基卤,和 X 是官能团,例如卤素。在一个实施方案中, R 和 R^1 各自为氢。在一个实施方案中,最多 60mol% 存在于无规聚合物结构内的对位取代的苯乙烯可以是以上官能化的结构 (2),和在另一实施方案中,为 0.1-5mol%。在再一实施方案中,官能化的结构 (2) 的含量为 0.2-3mol%。

[0044] 官能团 X 可以是卤素或一些其他的官能团,它们可通过用其他基团,例如羧酸;羧酸盐;羧基酯;酰胺和酰亚胺;羟基;烷氧化物;酚氧化物;硫醇盐;硫醚;黄原酸酯;氰化物;氰酸酯;氨基及其混合物亲核取代苄基卤素而掺入。这些官能化的异单烯烃共聚物,及其制备方法,官能化方法和固化更特别地公开于美国专利 No. 5162445 中。

[0045] 在一个实施方案中,弹性体包括含有 0.5-20mol% 对甲基苯乙烯的异丁烯和对甲基苯乙烯的无规聚合物,其中存在于苯基环上的最多 60mol% 的甲基取代基含有溴或氯原子,例如溴原子(对(溴甲基苯乙烯)),和它的酸或酯官能化的变体。

[0046] 在另一实施方案中,选择官能度,以便当聚合物组分在高温下混合时,它可与基体聚合物内存在的官能团,例如酸、氨基或羟基官能团反应或形成极性键。

[0047] 在一些实施方案中,无规共聚物具有基本上均匀的组成分布,以便至少 95wt% 的聚合物中的对烷基苯乙烯含量在聚合物平均对烷基苯乙烯含量的 10% 以内。例举的聚合物的特征在于具有小于 5,或者小于 2.5 的窄的分子量分布 (M_w/M_n),例举的粘均分子量范围为 200,000-2,000,000,和例举的数均分子量范围为 25,000-750,000,这通过凝胶渗透色谱法来测定。

[0048] 在一个实施方案中,溴化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)聚合物通常含有相对于该共聚物内的单体衍生的单元的总重量,0.1-5mol% 的溴代甲基苯乙烯基。在另一实施方案中,溴代甲基的含量为 0.2-3.0mol%,和在另一实施方案中为 0.3-2.8mol%,和在再一实施方案中,为 0.4-2.5mol%,和在再一实施方案中为 0.3-2.0mol%,其中理想的范围可以是任何上限与任何下限的任何组合。用另一方式表达,例举的共聚物含有基于聚合物的重量,0.2-10wt% 的溴,在另一实施方案中,为 0.4-6wt% 的溴,和在另一实施方案中,为 0.6-5.6wt%,该共聚物基本上不含环卤素或在聚合物主链内基本上不含卤素。在一个实施方案中,无规聚合物是 C_4 - C_7 异烯烃衍生的单元(或异单烯烃)、对甲基苯乙烯衍生的单元和对(卤代甲基苯乙烯)衍生的单元的共聚物,其中基于对甲基苯乙烯的总数,对(卤代甲基苯乙烯)单元以 0.4-3.0mol% 的用量存在于聚合物内,和其中在一个实施方案中,基于聚合物的总重量,对甲基苯乙烯衍生的单元以 3-15wt% 的用量存在,和在另一实施方案中,为 4-10wt%。在另一实施方案中,对(卤代甲基苯乙烯)是对(溴代甲基苯乙烯)。

[0049] 本发明的卤代异丁烯-对甲基苯乙烯橡胶的商业实施方案是 EXXPRO™ 弹性体(ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX),其门尼粘度为 30-50(在 125°C 下 ML1+8, ASTM D 1646),相对于卤代异丁烯-对甲基苯乙烯橡胶,对甲基苯乙烯含量为 4-8.5wt%,和溴含量为 0.7-2.2wt%。

[0050] 可典型地在含卤代烃,如氯化烃和/或氟化烃的稀释剂,其中包括其混合物内,通过淤浆聚合,来制备弹性体,例如以上所述的弹性体(参见,例如 W02004/058828、W02004/058827、W02004/058835、W02004/058836、W02004/058825、W02004/067577 和 W02004/058829)。

[0051] 在涉及共混物的一些实施方案中,如上所述的弹性体可与至少一种下述物质结合。通用橡胶

[0052] 通用橡胶(常常称为商品橡胶)可以是通常提供高强度和高的磨蚀性以及低的滞后性和高的回弹性的任何橡胶。这些弹性体在混炼的胶料中要求抗降解剂,这是因为它们通常对热和氧气二者,尤其对臭氧具有差的抗性。它们常常是市场中容易识别的,因为相对于特种弹性体,它们的销售价格低,和它们的使用体积大,正如 School 在 RUBBER TECHNOLOGY COMPOUNDING AND TESTING FOR PERFORMANCE, p125 (Dick 编辑, Hanser, 2001) 中所述。

[0053] 通用橡胶的实例包括天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、聚(苯乙烯-共聚-丁

二烯)橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、聚(异戊二烯-共聚-丁二烯)橡胶(IBR)和苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)及其混合物。乙丙橡胶(EPM)和三元乙丙橡胶(EPDM)及其混合物常常也称为通用弹性体。

[0054] 在另一实施方案中,组合物也可包括天然橡胶。Subramaniam 在 RUBBER TECHNOLOGY, p179-208 (Morton 编辑, Chapman & Hall, 1995) 中详细地描述了天然橡胶。本发明的天然橡胶的理想的实施方案选自 Malaysian 橡胶,例如 SMR CV、SMR 5、SMR 10、SMR 20 和 SMR 50 及其混合物,其中天然橡胶的门尼粘度(在 100℃ (ML1+4) 下测量)为 30-120,更优选 40-65。此处提到的门尼粘度试验根据 ASTM D1646 进行。

[0055] 在另一实施方案中,弹性体组合物也可包括聚丁二烯橡胶(BR)。在 100℃ (ML1+4) 下测量的聚丁二烯橡胶的门尼粘度范围可以是 35-70,在另一实施方案中为 40-约 65,和在再一实施方案中,为 45-60。可用于本发明的这些合成橡胶的商业实例以商品名 BUDENE™ (Goodyear Chemical Company, Akron, OH)、BUNA™ (Lanxess Inc., Sarnia, Ontario, 加拿大) 和 Diene™ (Firestone Polymers LLC, Akron, OH) 销售。实例是高顺式聚丁二烯(顺式-BR)。“顺式-聚丁二烯”或“高顺式-聚丁二烯”是指使用 1,4-顺式聚丁二烯,其中顺式组分的含量为至少 95%。在该组合物中所使用的高顺式聚丁二烯商业产品的特殊实例是 BUDENE™ 1207 或 BUNA™ CB23。

[0056] 在另一实施方案中,弹性体组合物也可包括聚异戊二烯橡胶(IR)。在 100℃ (ML1+4) 下测量的聚异戊二烯橡胶的门尼粘度范围可以是 35-70,在另一实施方案中,为 40-约 65,和在再一实施方案中,为 45-60。可用于本发明的这些合成橡胶的商业实例是 NATSYN™ 2200 (Goodyear Chemical Company, Akron, OH)。

[0057] 在另一实施方案中,弹性体组合物也可包括乙烯和丙烯衍生的单元的橡胶,例如 EPM 和 EPDM 作为合适的额外橡胶。在制备 EPDM 中合适的共聚单体的实例是亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯、二环戊二烯以及其他。在 RUBBER TECHNOLOGY, P260-283 (1995) 中描述了这些橡胶。合适的乙丙橡胶以 VISTALON™ (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) 形式商购。

[0058] 在再一实施方案中,弹性体组合物可包括乙烯/ α -烯烃/二烯烃三元共聚物。 α -烯烃选自由 C_3 - C_{20} α -烯烃组成的组,其中优选丙烯、丁烯和辛烯,和最优选丙烯。二烯烃组分选自由 C_4 - C_{20} 二烯烃组成的组。合适的二烯烃的实例包括直链二烯烃或者环烯基取代的链烯,其具有 6-15 个碳原子。具体实例包括 (a) 直链无环二烯烃,例如 1,4-己二烯和 1,6-辛二烯; (b) 支链无环二烯烃,例如 5-甲基-1,4-己二烯; 3,7-二甲基-1,6-辛二烯; 3,7-二甲基-1,7-辛二烯; 和二氢月桂烯(myricene) 和二氢罗勒烯(ocinene) 的混合异构体; (c) 单环的脂环族二烯烃,例如 1,3-环戊二烯; 1,4-环己二烯; 1,5-环辛二烯和 1,5-环十二碳二烯; (d) 多环的脂环族稠合和桥连二烯烃,例如四氢茚; 甲基四氢茚; 二环戊二烯(DCPD); 双环-(2.2.1)-庚-2,5-二烯; 链烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯,例如 5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯,和 5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB); (e) 环烯基取代的链烯,例如烯丙基环己烯、乙烯基环辛烯、烯丙基环癸烯、乙烯基环十二碳烯。实例还包括二环戊二烯、1,4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯和 5-亚乙基-2-降冰片烯。二烯烃的实例是 5-亚乙基-2-降冰片烯; 1,

4-己二烯、二环戊二烯和5-乙烯基-2-降冰片烯。关于技术人员可以如何采用这些三元共聚物的进一步的信息和实例参见例如美国专利 No. 6245856。特种橡胶

[0059] 在一个实施方案中,辅助的弹性体是含极性官能团的特种橡胶,例如丁二烯-丙烯腈橡胶(NBR,或丁腈橡胶),或2-丙烯腈和1,3-丁二烯的共聚物。在一个实施方案中,丁腈橡胶可具有10-50wt%的丙烯腈含量,在另一实施方案中,为15-40wt%。和在再一实施方案中,为18-35wt%。在一个实施方案中,门尼粘度(1+4,100℃,ASTM D 1646)的范围可以是30-90,和在另一实施方案中为30-75。这些橡胶是本领域中常见的,且公开于例如HANDBOOK OF PLASTICS, ELASTOMERS, AND COMPOSITES 1.41-1.49(Harper 编辑, McGraw-Hill, Inc., 1992)中。可用于本发明的这些合成橡胶的商业实例以商品名BREON™、NIPOL™、SIVIC™和ZETPOL™(Zeon Chemicals, Louisville, KY)、EUROPRENE™(Polimeri Europa Americas, Houston, TX)和KRYNAC™、PERBUNAN™和THERBAN™(Lanxess Corporation, Akron, OH)销售。

[0060] 在另一实施方案中,辅助的弹性体是NBR的衍生物,例如氢化或羧化或苯乙烯化的丁腈橡胶。丁二烯-丙烯腈-苯乙烯橡胶(SNBR,或“ABS”橡胶),一种2-丙烯腈、1,3-丁二烯和苯乙烯的共聚物在一个实施方案中,可具有10-40wt%的丙烯腈含量,在另一实施方案中,为15-30wt%,和在再一实施方案中,为18-30wt%。SNBR共聚物中的苯乙烯含量范围在一个实施方案中,可以是15-40wt%,和在另一实施方案中,为18-30wt%,和在再一实施方案中,为20-25wt%。门尼粘度(1+4,100℃,ASTM D 1646)的范围在一个实施方案中,可以是30-60,和在另一实施方案中,30-55。这些橡胶是本领域中常见的,且公开于例如HANDBOOK OF PLASTICS, ELASTOMERS, AND COMPOSITES 1.41-1.49(Harper 编辑, McGraw-Hill, Inc., 1992)中。可用于本发明的这一合成橡胶的商业实例以商品名KRYNAC™(Lanxess Corporation, Akron, OH)销售。

[0061] 在再一实施方案中,辅助弹性体是含卤素基团的特种橡胶,例如聚氯丁二烯(CR,或氯丁二烯橡胶),一种2-氯-1,3-丁二烯的均聚物。门尼粘度(1+4,100℃,ASTM D 1646)的范围在一个实施方案中,可以是30-110,和在另一实施方案中,35-75。这些橡胶是本领域中常见的,且公开于例如HANDBOOK OF PLASTICS, ELASTOMERS, AND COMPOSITES 1.41-1.49(Harper 编辑, McGraw-Hill, Inc., 1992)中。可用于本发明的这些合成橡胶的商业实例以商品名NEOPRENE™(Dupont Dow Elastomers, Wilmington, DE)、BUTACLOR™(Polimeri Europa Americas, Houston, TX)和BAYPREN™(Lanxess Corporation, Akron, OH)销售。半结晶聚合物

[0062] 在一个实施方案中,弹性体组合物可包括至少一种半结晶聚合物,所述半结晶聚合物是具有适中程度的结晶度的弹性聚合物,所述结晶度归因于立体规整的丙烯序列。半结晶聚合物可包括:(A)其中立体规整度以某一方式被区域翻转(regio-inversion)而破坏的丙烯均聚物;(B)其中丙烯的立体规整度至少部分被共聚单体破坏的无规丙烯共聚物,或(C)(A)和(B)的结合物。

[0063] 在另一实施方案中,半结晶聚合物进一步包括非共轭的二烯烃单体,以辅助共混物组合物的硫化和其他化学改性。在该聚合物内存在的二烯烃的用量优选小于10wt%,和更优选小于5wt%。二烯烃可以是常用于硫化乙丙橡胶的任何非共轭二烯烃,其中包括,但不限于,亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯和二环戊二烯。

[0064] 在一个实施方案中,半结晶聚合物是丙烯和至少一种共聚单体的无规共聚物,所述共聚单体选自乙烯, C_4 - C_{12} α -烯烃,及其结合物。在这一实施方案的特殊方面中,共聚物包括用量范围为下限 2wt%、5wt%、6wt%、8wt%或 10wt%到上限 20wt%、25wt%或 28wt%的乙烯衍生的单元。这一实施方案也可包括用量范围为下限 72wt%、75wt%或 80wt%到上限 98wt%、95wt%、94wt%、92wt%或 90wt%存在于共聚物内的丙烯衍生的单元。这些重量百分数以丙烯和乙烯衍生的单元的总重量为基础,即以丙烯衍生的单元的重量百分数和乙烯衍生的单元的重量百分数之和为 100%为基础。

[0065] 可如下所述测量聚合物中的乙烯组成。在大于或等于约 150℃ 的温度下挤压薄的均匀膜,然后安装在 Perkin Elmer PE 1760 红外分光光度计上。记录从 600cm^{-1} 到 4000cm^{-1} 中样品的全谱,并可根据下述程公式计算乙烯的单体重量百分数:乙烯 wt% = $82.585 - 111.987X + 30.045X^2$,其中 X 是在 1155cm^{-1} 处的峰高和在或者 722cm^{-1} 或者 732cm^{-1} 之中较高处的峰高之比。也可使用这一方法测量在聚合物内的其他单体的浓度。

[0066] 可通过傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 连同通过 GPC 收集的样品,测量离散分子量范围的共聚单体含量。一种这样的方法公开于 Wheeler 和 Willis, Applied Spectroscopy, vol. 47, p1128-1130 (1993) 中。不同但类似的方法对于这一目的来说同样可行且是本领域的技术人员众所周知的。

[0067] 可通过 ^{13}C 核磁共振光谱法 (^{13}C NMR), 测量聚合物中的共聚单体含量和序列分布,且这一方法是本领域的技术人员众所周知的。

[0068] 在一个实施方案中,半结晶聚合物包括具有窄的组成分布的无规丙烯共聚物。在另一实施方案中,聚合物是具有窄的组成分布且通过 DSC 测定的熔点为 25℃ -110℃ 的无规丙烯共聚物。该共聚物描述为无规是因为对于含丙烯,共聚单体,和任选地二烯烃的聚合物来说,共聚单体残基的数量和分布与共聚单体的无规统计聚合一致。在立体嵌段结构中,彼此相邻的任何一种嵌段单体残基的数量大于根据具有类似组成的无规共聚物内的统计分布预期的数量。具有立体嵌段结构的历史 (historical) 乙烯-丙烯共聚物具有与这些嵌段结构而不是与聚合物内的单体残基的无规统计分布一致的乙烯残基分布。可通过 ^{13}C NMR 测定共聚物的分子内组成分布 (即无规度),所述 ^{13}C NMR 将相对于相邻的丙烯残基定位共聚单体残基。通过在溶剂内热分馏,测定共聚物的分子间组成分布。典型的溶剂是饱和烃,例如己烷或庚烷。以下将描述热分馏工序。典型地,约 75wt%, 优选 85wt% 的共聚物以一种或两种相邻的可溶馏分形式分离且余量共聚物就在之前或者继后的馏分内。这些馏分中的每一种的组成 (wt% 共聚单体,例如乙烯或其他 α -烯烃) 差不大于共聚物中共聚单体的平均重量% 的 20% (相对), 优选 10% (相对)。该共聚物若它满足以上所述的分馏试验的话,则具有窄的组成分布。为了生产具有所需无规度和窄组成的共聚物,有益的是 (1) 使用单位点茂金属催化剂,所述单位点茂金属催化剂允许仅仅单一的统计模式加成第一和第二单体序列和 (2) 共聚物在连续流动的搅拌罐聚合反应器内充分地混合,所述反应器对共聚物的基本上所有的聚合物链提供仅仅单一的聚合环境。

[0069] 可用熔融热表达聚合物的结晶度。本发明的实施方案包括通过 DSC 测定的熔融热范围为从下限 1.0J/g 或 3.0J/g 到上限 50J/g 或 10J/g 的聚合物。在不希望束缚于理论的情况下,认为本发明的实施方案中的聚合物具有通常全同立构的可结晶丙烯序列,且认为上述熔融热归因于这些结晶片段的熔融。

[0070] 也可用结晶度百分数表达聚合物的结晶度。估计最高级聚丙烯的热能在 189J/g 处。也就是说, 100% 结晶度等于 189J/g。因此, 根据前述熔融热, 该聚合物具有范围为上限 65%、40%、30%、25% 或 20% 和下限 1%、3%、5%、7% 或 8% 的聚丙烯结晶度。

[0071] 结晶度的程度也反映在熔点。此处所使用的术语“熔点”是在通过如上所述的 DSC 测定的主要和次要熔融峰当中的最高峰。在本发明的一个实施方案中, 聚合物具有单一的熔点。典型地, 丙烯共聚物的样品显示出与主峰相邻的次要熔融峰, 这被一起视为单一的熔点。这些峰的最高点被视为熔点。聚合物优选通过 DSC 测定的熔点范围为从上限为 110°C、100°C、90°C、80°C 或 70°C 到下限 0°C、20°C、25°C、30°C、35°C、40°C 或 45°C。典型地, α -烯烃共聚物组分的样品显示出与主峰相邻的次要熔融峰, 这些被一起视为单一的熔点。峰的最高点被视为熔点。

[0072] 半结晶聚合物的重均分子量 (M_w) 范围可以是上限为 5,000,000g/mol、1,000,000g/mol 或 500,000g/mol 和下限为 10,000g/mol、20,000g/mol 或 80,000g/mol, 和分子量分布 M_w/M_n (MWD), 有时也称为“多分散性指数” (PDI) 的范围为从下限 1.5、1.8 或 2.0 到上限 40、20、10、5 或 4.5。可通过各种方法测定此处所使用的 M_w 和 MWD, 其中包括在美国专利 No. 4540753 和在其内引证的参考文献中的那些, 或者在 Verstrate 等人, *Macromolecules*, vol21, p3360 (1988) 中找到的那些方法, 为了美国的实践, 其公开内容在此通过参考引入。

[0073] 在一个实施方案中, 半结晶聚合物的门尼粘度 ML(1+4) 在 125°C 下为小于或等于 100, 小于或等于 75, 小于或等于 60 或小于或等于 30。可根据 ASTM D1646, 以在 125°C 下 ML(1+4) 形式测量此处所使用的门尼粘度。

[0074] 在本发明的实施方案中所使用的半结晶聚合物的立构规整度指数 (m/r) 范围可以是从小于 4 或 6 到上限 8、10 或 12。此处表达为 m/r 的立构规整度指数通过 ^{13}C 核磁共振 (^{13}C NMR) 测定, 根据 Cheng, *Macromolecules*, vol17, p1950 (1984) 所定义的计算。符号“m”或“r”描述了相邻亚丙基对的立体化学, “m”是指内消旋和“r”是指外消旋。1.0 的 m/r 之比通常描述间规聚合物, 和 2.0 的 m/r 之比通常描述无规立构材料。全同材料理论上可具有接近无限大的比值, 和许多副产物无规聚合物具有充足的全同含量, 结果导致大于 50 的比值。

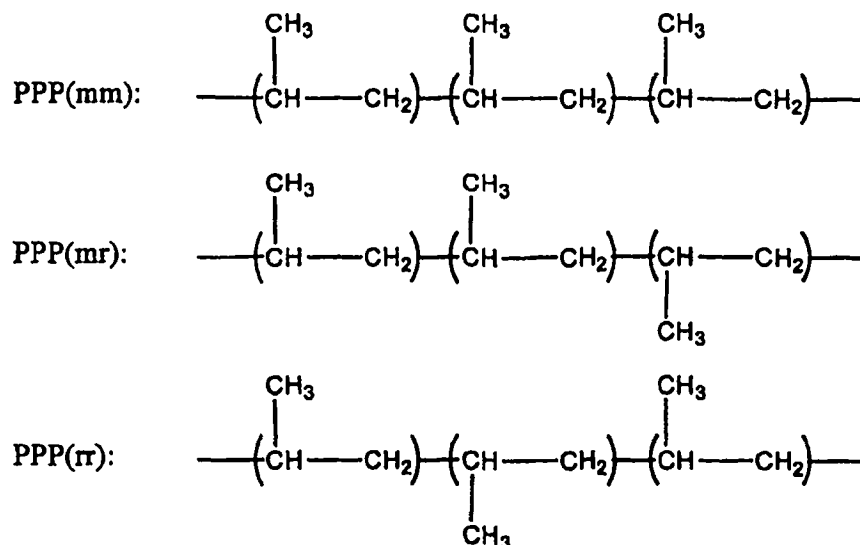
[0075] 在一个实施方案中, 半结晶聚合物具有全同立体规整的丙烯结晶度。此处所使用的术语“立体规整”是指在聚丙烯或共混物中的聚丙烯连续相, 例如排除任何其他共聚单体, 例如乙烯的冲击共聚物中丙烯残基的主要数量。即大于 80% 的丙烯残基具有相同的 1, 2-插入比 (1,2insertion), 且侧挂的甲基的立体化学取向 (或者内消旋或者外消旋) 相同。

[0076] 描述本发明的实施方案的丙烯单元的规整度的辅助工序是使用三单元组规整度。聚合物的三单元组规整度是三个相邻的丙烯单元序列 (一种主要由头尾键组成的链) 的相对规整度, 其表达为 m 和 r 序列的二元组合。对于本发明的聚合物来说, 它通常表达为规定规整度的单元数量与共聚物内所有的丙烯三单元组之比。

[0077] 可根据丙烯共聚物的 ^{13}C NMR 光谱和下式, 测定丙烯共聚物的三单元组规整度

$$(\text{mm 分数}) : \text{mm 分数} = \frac{\text{PPP}(\text{mm})}{\text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPP}(\text{mr}) + \text{PPP}(\text{rr})} \text{ 其中 PPP}(\text{mm})、\text{PPP}(\text{mr}) \text{ 和 } \text{PPP}(\text{rr})$$

表示衍生于由头尾键组成的下述三个丙烯单元链中第二个单元中的甲基的峰面积：



[0078] 如美国专利 No. 5504172 中所述测量丙烯共聚物的 ^{13}C NMR 光谱。涉及甲基碳区域的光谱 (19-23 份 / 百万 (ppm)) 可分成第一区域 (21.2-21.9ppm)、第二区域 (20.3-21.0ppm) 和第三区域 (19.5-20.3ppm)。参考 Polymer, vol30, p1350 (1989) 中的文章测定光谱内的每一峰。在第一区域内, 用 PPP(mm) 表示的三个丙烯单元链内的第二个单元的甲基共振。在第二区域内, 用 PPP(mr) 表示的三个丙烯单元链内的第二个单元的甲基共振, 和其中相邻单元是丙烯单元与乙烯单元的丙烯单元中的甲基 (PPE- 甲基) 共振 (在 20.7ppm 附近)。在第三区域中, 用 PPP(rr) 表示的三个丙烯单元链内的第二个单元的甲基共振, 和其中相邻单元是乙烯单元的丙烯单元中的甲基 (EPE- 甲基) 共振 (在 19.8ppm 附近)。

[0079] 在美国专利 No. 5504172 所示的技术中列出了三单元组规整度的计算法。从第二区域和第三区域的总峰面积中减去丙烯插入的误差导致的峰面积 (2,1 和 1,3 二者), 可获得以由头尾键组成的 3 个丙烯单元链 (PPP(mr) 和 PPP(rr)) 为基础的峰面积。因此, 可评价 PPP(mm)、PPP(mr) 和 PPP(rr) 的峰面积, 并进而可测定由头尾键组成的丙烯单元链的三单元组的规整度。

[0080] 半结晶聚合物中三个丙烯单元的三单元组规整度 (根据 ^{13}C NMR 测量) 可以大于或等于 75%, 大于或等于 80%, 大于或等于 82%, 大于或等于 85% 或大于或等于 90%。

[0081] 在本发明的实施方案中, 半结晶聚合物的熔体流动速度 (MFR) 小于或等于 5000dg/min, 或者小于或等于 300dg/min, 或者小于或等于 200dg/min, 或者小于或等于 100dg/min, 或者小于或等于 50dg/min, 或者小于或等于 20dg/min, 或者小于或等于 10dg/min, 或者小于或等于 2dg/min。聚合物 MFR 的测定根据 ASTM D 1238 (230°C, 2.16kg)。

[0082] 在一些实施方案中, 本发明的半结晶聚合物以范围为从基于组合物的总重量, 下限 50wt%, 70wt%, 75wt%, 80wt%, 82wt% 或 85wt% 到基于组合物的总重量, 上限 99wt%, 95wt%, 或 90wt% 的用量存在于本发明的共混组合物内。

[0083] 在一些实施方案中, 本发明所使用的半结晶聚合物公开于例如 W000/69963、W000/01766、W099/07788、W002/083753 中, 并进一步详细地公开于标题为 “Propylene Olefin Copolymer (丙烯烯烃共聚物)” 的 W000/01745 中。半结晶聚合物以 VISTAMAXX™ 特

种弹性体 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) 和 VERSIFY™ 弹性体 (不是根据此处所述的方法生产) (Dow Chemical Company, Midland, MI) 形式商购。热塑性树脂

[0084] 在另一实施方案中,弹性体组合物可包括至少一种热塑性树脂。适合于本发明实践的热塑性树脂可单独或结合使用,且是含氮、氧、卤素、硫或能与芳族官能团相互作用的其他基团,例如卤素或酸性基的树脂。在一个实施方案中,树脂以 30-90wt% 的纳米复合材料存在于纳米复合材料内,和在另一实施方案中,为 40-80wt%,和在再一实施方案中,为 50-70wt%。在再一实施方案中,树脂以大于 40wt% 的纳米复合材料的含量存在,和在另一实施方案中,大于 60wt%。

[0085] 合适的热塑性树脂包括选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚砜、聚内酯、聚缩醛、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂 (ABS)、聚苯醚 (PPO)、聚苯硫醚 (PPS)、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈树脂 (SAN)、苯乙烯马来酸酐树脂 (SMA)、芳族聚酮 (PEEK、PED 和 PEKK) 及其混合物中的树脂。

[0086] 合适的热塑性聚酰胺 (尼龙) 包括结晶或树脂状高分子量聚合物,其中包括在聚合物链内具有酰胺重复单元的共聚物 and 三元共聚物。可通过聚合一种或更多种 ϵ -内酰胺,例如己内酰胺、吡咯烷酮、月桂基内酰胺和氨基十一烷内酰胺或氨基酸,或者通过缩合二元酸和二胺,制备聚酰胺。形成纤维和模塑等级的尼龙均是合适的。这种聚酰胺的实例是聚己内酰胺 (尼龙-6)、聚月桂基内酰胺 (尼龙-12)、聚己二酰己二胺 (尼龙-6,6)、聚壬二酰己二胺 (尼龙-6,9)、聚癸二酰己二胺 (尼龙-6,10)、聚间苯二甲酰己二胺 (尼龙-6, IP) 和 11-氨基-十一烷酸的缩合产物 (尼龙-11)。在 16 ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, P1-105 (John Wiley & Sons 1968)、CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, P748-761 (John Wiley & Sons 1990) 和 10 ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, P392-414 (John Wiley & Sons 1969) 中描述了满意的聚酰胺的额外的实例 (特别是软化点在 275°C 以下的那些)。可有利地在本发明的实践中使用可商购的热塑性聚酰胺,其中优选软化点或熔点为 160°C 至 260°C 的直链结晶聚酰胺。

[0087] 可使用的合适的热塑性聚酯包括酸酐的脂族或芳族多羧酸酯中的一种或混合物和二元醇中的一种或混合物的聚合物反应产物。满意的聚酯的实例包括聚 (C_{2-6} 烷二羧酸反式-1,4-环己二醇酯),例如聚 (琥珀酸反式-1,4-环己二醇酯) 和聚 (己二酸反式-1,4-环己二醇酯);聚烷二羧酸 (顺式或反式-1,4-环己二亚甲酯),例如聚草酸 (顺式-1,4-环己二亚甲酯) 和聚琥珀酸 (顺式-1,4-环己二亚甲酯),聚 (对苯二甲酸 C_{2-4} 亚烷酯),例如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯、聚 (间苯二甲酸 C_{2-4} 亚烷酯),例如聚间苯二甲酸乙二酯和聚间苯二甲酸丁二酯和类似材料。优选的聚酯衍生于芳族二羧酸,例如环烷酸或苯二甲酸与 C_2-C_4 二元醇,例如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯。优选的聚酯的熔点范围为 160°C -260°C。

[0088] 根据本发明可使用的聚 (苯醚) (PPE) 热塑性树脂是公知的可商购材料,它通过氧化耦合聚合烷基取代的酚类而生产。它们通常是玻璃化转变点范围为 190°C -235°C 的直链无定形聚合物。在美国专利 No. 3383435 中进一步描述了这些聚合物、及其制备方法和与聚苯乙烯的组合物。

[0089] 可使用的其他热塑性树脂包括以上所述的聚酯的聚碳酸酯类似物,例如嵌段聚 (醚-共聚-邻苯二甲酸酯);聚己内酯聚合物;苯乙烯树脂,例如苯乙烯与小于 50mol%

丙烯腈的共聚物 (SAN) 和苯乙烯、丙烯腈和丁二烯的树脂共聚物 (ABS) ; 砜聚合物, 例如聚苯砜 ; 乙烯和 C_2-C_8 α -烯烃的共聚物与均聚物, 在一个实施方案中, 丙烯衍生的单元的均聚物, 和在另一实施方案中, 乙烯衍生的单元和丙烯衍生的单元的无规共聚物或嵌段共聚物, 和本领域已知的类似的热塑性树脂。

[0090] 在另一实施方案中, 将进一步包括以上所述的任何热塑性树脂 (也称为热塑性塑料或热塑性聚合物) 的本发明组合物形成成为动态硫化的合金。

[0091] 此处使用术语“动态硫化”表示其中工程树脂和可硫化弹性体在高剪切条件下硫化的硫化工艺。结果, 可硫化的弹性体同时交联并以“微凝胶”微粒形式分散在工程树脂基体内。

[0092] 通过在诸如开炼机、Banbury™、炼胶机、连续炼胶机、捏合机或混炼挤出机, 例如双螺杆挤出机之类的设备内, 在弹性体的固化温度处或以上的温度下混合各成分, 进行动态硫化。动态固化的组合物的独特的特征是, 尽管存在弹性体组分可充分地固化的事实, 但可通过常规的橡胶加工技术, 例如挤出、注塑、压塑等加工和再加工组合物。可利用和再加工废胶或胶边。

[0093] 可用于本发明的 DVA 的尤其优选的热塑性聚合物包括选自由下述组成的组中的工程树脂: 聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯、聚砜、聚内酯、聚缩醛、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂 (ABS)、聚苯醚 (PPO)、聚苯硫醚 (PPS)、苯乙烯-丙烯腈树脂 (SAN)、聚酰亚胺、苯乙烯-马来酸酐 (SMA)、芳族聚酮 (PEEK、PEK 和 PEKK) 及其混合物。优选的工程树脂是聚酰胺。更优选的聚酰胺是尼龙 6 和尼龙 11。优选地, 基于聚合物共混物, 工程树脂可合适地以范围为约 10-98wt%, 优选约 20-95wt% 的用量存在, 弹性体可以以范围为约 2-90wt%, 优选约 5-80wt% 的用量存在。优选地, 弹性体以在所述工程树脂内分散的颗粒形式存在于所述组合物内。

[0094] 在优选的实施方案中, 弹性体选自聚 (异丁烯-共聚-烷基苯乙烯), 优选聚 (异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)、卤代聚 (异丁烯-共聚-烷基苯乙烯), 优选卤代聚 (异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯), 星形支化丁基橡胶、卤代的星形支化丁基橡胶、丁基橡胶、卤代丁基橡胶及其混合物。在另一优选的实施方案中, 弹性体包括溴代丁基橡胶和或氯代丁基橡胶。

[0095] 在一个实施方案中, 弹性体以范围为最多 90phr 的用量存在于弹性体组合物, 在另一实施方案中, 为最多 50phr, 和在另一实施方案中, 为最多 40phr, 和在再一实施方案中, 为最多 30phr。在再一实施方案中, 弹性体可存在至少 2phr, 和在再一实施方案中, 至少 5phr, 和在再一实施方案中, 至少 5phr, 和在又一实施方案中, 至少 10phr。理想的实施方案可包括任何上限 phr 和任何下限 phr 的任何组合。

[0096] 在其他实施方案中, 或者单独或者作为弹性体的共混物 (即反应器共混物、例如通过熔体混合的物理共混物) 使用的弹性体在一个实施方案中, 以 5-90phr 存在于组合物内, 和在另一实施方案中, 为 10-80phr, 和在再一实施方案中, 为 30-70phr, 和在又一实施方案中, 为 40-60phr, 和在又一实施方案中, 为 5-50phr, 和在又一实施方案中, 为 5-40phr, 和在又一实施方案中, 为 20-60phr, 和在又一实施方案中, 为 20-50phr, 所选的实施方案取决于组合物所需的最终用途。

[0097] 弹性体组合物也可含有至少一种其他弹性体或两种或更多种弹性体。该弹性体也

可与其他材料或聚合物结合。

[0098] 在一些实施方案中,和视需要,在本发明的实践中所使用的弹性体可以是直链、基本上直链、嵌段或支链的。

[0099] 弹性体组合物也可包括以下更详细地描述的各种其他的组分且可任选地硫化,形成硫化的弹性体组合物,所述固化的弹性体组合物最终被制成最终使用的制品,正如以下更详细地描述的。塑性体

[0100] 可用于本发明的塑性体可以描述为密度是 $0.85\text{--}0.915\text{g/cm}^3$ 和熔体指数 (MI) 是 0.10 至 30dg/min 的聚烯烃共聚物。在一个实施方案中,有用的塑性体是乙烯衍生的单元和至少一种 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ α -烯烃衍生的单元的共聚物,该共聚物的密度范围小于 0.915g/cm^3 。在塑性体内存在的共聚单体 ($\text{C}_3\text{--C}_{10}$ α -烯烃衍生的单元) 的用量范围在一个实施方案中为 $2\text{--}35\text{wt}\%$,和在另一实施方案中,为 $5\text{--}30\text{wt}\%$,和在再一实施方案中,为 $15\text{--}25\text{wt}\%$,和在又一实施方案中,为 $20\text{--}30\text{wt}\%$ 。

[0101] 可用于本发明的塑性体的熔体指数 (MI) 在一个实施方案中为 0.1 至 20dg/min (ASTM D1238; 190°C , 2.1kg),和在另一实施方案中,为 $0.2\text{--}10\text{dg/min}$,和在再一实施方案中为 $0.3\text{--}8\text{dg/min}$ 。有用的塑性体的平均分子量范围在一个实施方案中为 $10,000\text{--}800,000$,和在另一实施方案中,为 $20,000\text{--}700,000$ 。有用的塑性体的 1% 正割弯曲模量 (ASTM D790) 范围在一个实施方案中为 $10\text{MPa--}150\text{MPa}$,在另一实施方案中,为 $20\text{MPa--}100\text{MPa}$ 。此外,可用于本发明组合物的塑性体的熔融温度 (T_m) 在一个实施方案中为 $50^\circ\text{C--}62^\circ\text{C}$ (第一熔融峰) 和 $65^\circ\text{C--}85^\circ\text{C}$ (第二熔融峰),在另一实施方案中,为 $52^\circ\text{C--}60^\circ\text{C}$ (第一熔融峰) 和 $70^\circ\text{C--}80^\circ\text{C}$ (第二熔融峰)。

[0102] 可用于本发明的塑性体是乙烯衍生的单元和高级 α -烯烃衍生的单元,例如丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯的茂金属催化的共聚物,且在一个实施方案中,其含有足够的一种或更多种这些共聚单体单元,以便得到 0.860 至 0.900g/cm^3 的密度。所需的塑性体的分子量分布 (M_w/M_n) 范围在一个实施方案中,为 $2\text{--}5$,和在另一实施方案中为 $2.2\text{--}4$ 。可商购的塑性体的实例是 EXACT™ 4150,一种乙烯和 1-己烯的共聚物,其中 1-己烯衍生的单元占塑性体的 $18\text{--}22\text{wt}\%$ 且密度为 0.895g/cm^3 和 MI 为 3.5dg/min (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX); 和 EXACT™ 8201,一种乙烯和 1-辛烯的共聚物,其中 1-辛烯衍生的单元占塑性体的 $26\text{--}30\text{wt}\%$ 且密度为 0.882g/cm^3 和 MI 为 1.0dg/min (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX)。加工助剂官能化聚合物

[0103] 本发明提供生产弹性体组合物的方法,该方法包括使至少一种弹性体与加工助剂接触,其中该加工助剂包括具有至少一个酸酐基的至少一种官能化的聚合物。

[0104] 可通过用至少一种酸酐官能化至少一种聚合物制备至少一种官能化的聚合物。例如,制备至少一种官能化聚合物的制备方法牵涉借助热 ENE 反应或在氯气存在下,用酸酐将聚合物溶液官能化。

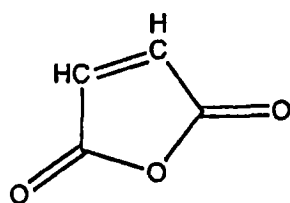
[0105] 在一些实施方案中,至少一种聚合物可衍生于由含一种或更多种烯烃、 α -烯烃、二取代的烯烃、异烯烃、共轭二烯烃、非共轭二烯烃、苯乙烯类和 / 或取代苯乙烯类和乙烯基醚中的单体聚合的聚合物。例如,该单体可含有 $2\text{--}20$ 个碳原子,或者 $2\text{--}12$,或者 $4\text{--}10$ 个碳原子。

[0106] 在一个实施方案中,官能化的聚合物包括 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ α -烯烃衍生的单元。

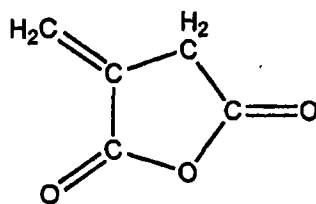
[0107] 在另一实施方案中,官能化聚合物包括 C_4 - C_{10} 异烯烃衍生的单元。

[0108] 在再一实施方案中,官能化聚合物包括异丁烯衍生的单元。

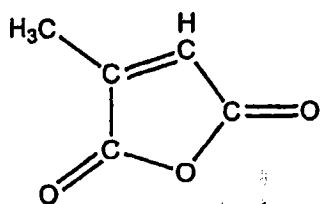
[0109] 至少一种酸酐基可衍生于由马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、丙烯酸琥珀酸酐、2-戊烯二酸酐及其混合物组成的组。例举的实例可用下述通式表示:



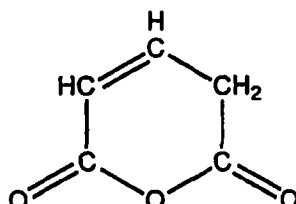
马来酸酐



衣康酸酐



柠康酸酐



2-戊烯二酸酐 ;

[0110] 这种官能化的聚合物可广泛地获得且常用作润滑剂添加剂。这种产品的供应商的实例包括 Infineum International Ltd., Linden, NJ 和 Chevron Oronite, Company, Houston, TX。

[0111] 在一个实施方案中,至少一种官能化聚合物是琥珀酸酐官能化的聚异丁烯 (PIBSA)。例如,制备 PIBSA 的制备方法可牵涉借助热 ENE 反应 (热 PIBSA) 或者在氯气存在下 (氯-PIBSA),用马来酸酐将聚异丁烯或聚丁烯 (PIB),例如低分子量的 PIB 溶液官能化。与视需要待官能化的所有聚合物一样,起始的 PIB 可由纯异丁烯单体或丁烯异构体的混合物制备。

[0112] 在一些实施方案中,起始聚合物,例如 PIB 的数均分子量 (通过凝胶渗透色谱法测定) 范围为约 400 (相对于氢原子,以原子质量单位计的分子量数值规定为 1.0) - 约 5000 或更高,或者约 500 - 约 2500,或者约 800 - 约 2500,或者约 800 - 约 1500。

[0113] 在一些实施方案中,至少一种官能化聚合物,例如 PIBSA 的酸酐官能度范围可以是约 0.5mol% - 约 2.0mol%,或者约 0.8mol% - 约 1.7mol%,或者约 1.0mol% - 约 1.5mol%。

[0114] 商业实例包括获自以上提到的 Infineum 且酸酐官能度为约 1.2mol%、衍生于 Mn 为 2200 的 PIB 的 PIBSA 48 官能化的聚合物,和酸酐官能度为约 1.4mol%、衍生于 Mn 为 2200 的 PIB 的 PIBSA 55 官能化的聚合物。其他商业实例包括获自以上提到的 Chevron Oronite 且衍生于 Mn 为 1000 的 PIB 的 OLOA 15500PIBSA,和衍生于 Mn 为 1300 的 PIB 的 OLOA 15667PIBSA。

[0115] 在又一实施方案中,以上所述的加工助剂根据凝胶渗透色谱法测定的数均分子量 (Mn) 在一个实施方案中,可以是小于 10,000,在另一实施方案中,小于 8000,和在又一实施方案中,小于 6000。在一个实施方案中,加工助剂的数均分子量大于 400,和在另一实施方案中,大于 700,和在又一实施方案中,大于 900。优选的实施方案可以是此处的任何分子量

下限与任何分子量上限的组合。例如,在一个实施方案中,加工助剂的数量分子量可以是 400-10,000,和在另一实施方案中,700-8000,和在又一实施方案中,900-3000。

[0116] 在一些实施方案中,加工助剂的数量分子量 (M_n) 为 450-5000,或者 500-2500,或者 900-2500,或者约 1000,或者约 1300,或者约 2300。

[0117] 加工助剂的例举粘度 (ASTM D445) 范围在一个实施方案中,可以是在 100°C 下为约 10- 约 6000cSt (厘沲),或者在 100°C 下为约 35- 约 1000cSt,或者在 100°C 下为约 75- 约 500cSt,或者在 100°C 下为约 100- 约 300cSt,或者在 100°C 下为约 100- 约 200cSt,和在又一实施方案中,在 100°C 下大于 35cSt,和在又一实施方案中,在 100°C 下大于 100cSt。

[0118] 在又一实施方案中,加工助剂的粘度范围在一个实施方案中,可以是在 100°C 下为 10-6000cSt (厘沲),在另一实施方案中,在 100°C 下为 35-5000cSt。在其他实施方案中,粘度在又一实施方案中在 100°C 下大于 35cSt,和在又一实施方案中,在 100°C 下大于 100cSt。

[0119] 弹性体组合物包括下述物质或者用下述物质制备:在一个实施方案中 1-60phr,在另一实施方案中,2-40phr,在另一实施方案中,3-35phr,在又一实施方案中,4-30phr,在又一实施方案中,2-10phr,在又一实施方案中,3-25phr,和在又一实施方案中,2-20phr 以上所述的加工助剂,其中加工助剂的所需范围可以是此处所述的任何上限 phr 结合任何下限 phr。

[0120] 在一个实施方案中,加工助剂或弹性体组合物不含芳族基团或不饱和度。

[0121] 在另一实施方案中,加工助剂或弹性体组合物不含或基本上不含或者可以具有仅仅污染量的芳族、环烷油、烷属烃油或其混合物。此处所使用的“基本上不含”是指小于或等于 1000ppm,或者小于或等于 800ppm,或者小于或等于 500ppm,或者小于或等于 250ppm,或者小于或等于 100ppm,或者小于或等于 75ppm,或者小于或等于 50ppm,或者小于或等于 20ppm,或者小于或等于 15ppm,或者小于或等于 10ppm,和或者小于或等于 5ppm。

[0122] 在又一实施方案中,加工助剂或弹性体组合物可包括其他组分,例如下述:聚丁烯

[0123] 在本发明的一个方面中,聚丁烯加工油可存在于气密层组合物内。在本发明的一个实施方案中,聚丁烯加工油是在一个实施方案中,具有 3-8 个碳原子,优选地在另一实施方案中,具有 4-6 个碳原子的烯烃衍生的单元的低分子量 (小于 15,000 M_n) 的均聚物或共聚物。在再一实施方案中,聚丁烯是 C_4 残液的均聚物或共聚物。在例如 SYNTHETIC LUBRICANTS AND HIGH-PERFORMANCE FUNCTIONAL FLUIDS p357-392 (Rudnick & Shubkin 编辑, Marcel Dekker 1999) 中描述了称为“聚丁烯”聚合物的这一低分子量聚合物的实施方案 (下文称为“聚丁烯加工油”或“聚丁烯”)。

[0124] 在本发明的一个实施方案中,聚丁烯加工油是至少异丁烯衍生的单元、1- 丁烯衍生的单元和 2- 丁烯衍生的单元的共聚物。在一个实施方案中,聚丁烯是或这三个单元的均聚物,共聚物三元共聚物,其中异丁烯衍生的单元占共聚物的 40-100wt%, 1- 丁烯衍生的单元占共聚物的 0-40wt%, 和 2- 丁烯衍生的单元占共聚物的 0-40wt%。在另一实施方案中,聚丁烯是这三个单元的共聚物或三元共聚物,其中异丁烯衍生的单元占共聚物的 40-99wt%, 1- 丁烯衍生的单元占共聚物的 2-40wt%, 和 2- 丁烯衍生的单元占共聚物的 0-30wt%。在又一实施方案中,聚丁烯是这三个单元的三元共聚物,其中异丁烯衍生的单元占共聚物的 40-96wt%, 1- 丁烯衍生的单元占共聚物的 2-40wt%, 和 2- 丁烯衍生的单元占共聚物的 2-20wt%。在又一实施方案中,聚丁烯是异丁烯和 1- 丁烯的均聚物或共聚物,其

中异丁烯衍生的单元占该均聚物或共聚物的 65-100wt%，1-丁烯衍生的单元占共聚物的 0-35wt%。

[0125] 可用于本发明的聚丁烯加工油的数均分子量 (Mn) 典型地在一个实施方案中, 小于 10,000, 在另一实施方案中, 小于 8000, 和在又一实施方案中, 小于 6000。在一个实施方案中, 聚丁烯油的数均分子量大于 400, 和在另一实施方案中, 大于 700, 和在又一实施方案中, 大于 900。优选的实施方案可以是此处的任何分子量下限与任何分子量上限的组合。例如, 在本发明的聚丁烯的一个实施方案中, 聚丁烯的数均分子量为 400-10,000, 和在另一实施方案中, 为 700-8000, 和在又一实施方案中, 为 900-3000。聚丁烯加工油的有效粘度范围在一个实施方案中, 在 100℃ 下为 10-6000cSt (厘沲), 和在另一实施方案中, 在 100℃ 下为 35-5000cSt, 和在又一实施方案中, 在 100℃ 下大于 35cSt, 和在又一实施方案中, 在 100℃ 下大于 100cSt。

[0126] 这种加工油的商业实例是 PARAPOL™ 系列加工油 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX), 例如 PARAPOL™ 450、700、950、1300、2400 和 2500; ORONITE™ (ChevronTexaco, New Orleans, LA); DAELIM POLYBUTENE™ (Daelim Industrial Co., Ltd., 韩国); INDOPOL™ (Innovene USA LLC, Lisle, IL); TPC PIB (TexasPetrochemicals, Houston, TX)。可商购的 PARAPOL™ 系列聚丁烯加工油是合成液体聚丁烯, 每一种单独的配方具有一定的分子量, 其中所述的所有配方可在本发明的组合物中使用。PARAPOL™ 油的分子量是根据凝胶渗透色谱法测定的 420Mn (PARAPOL™ 450) 至 2700Mn (PARAPOL™ 2500)。PARAPOL™ 油的 MWD 范围在一个实施方案中为 1.8-3, 和在另一实施方案中, 为 2-2.8。

[0127] 下表示出了在本发明的实施方案中使用的 PARAPOL™ 油的一些性能, 其中粘度根据 ASTM D445 测定, 和分子量根据凝胶渗透色谱法测定。单独的 PARAPOL™ 加工助剂的性能

牌号	Mn	100℃ 下的粘度, cSt
450	420	10.6
700	700	78
950	950	230
1300	1300	630
2400	2350	3200
2500	2700	4400

[0128] PARAPOL™ 加工油的性能如下所述: PARAPOL™ 加工油的密度 (g/mL) 从约 0.85 (PARAPOL™ 450) 变化到 0.91 (PARAPOL™ 2500)。PARAPOL™ 加工油的溴值 (CG/G) 范围为从对于 450Mn 加工油来说的 40 到对于 2700Mn 的加工油来说的 8。

[0129] 本发明的弹性体组合物可包括一类或更多类的聚丁烯作为在加入到弹性体中之前共混或具有弹性体的混合物。聚丁烯加工油混合物的用量和鉴定 (例如, 粘度, Mn 等) 可按照这一方式变化。因此, 当在本发明的组合物内期望低粘度时, 可使用 PARAPOL™ 450, 而当期望高粘度时, 可使用 PARAPOL™ 2500, 或者其组合物, 以实现一些其他的粘度或分子量。

按照这一方式,可控制组合物的物理性能。更特别地,措辞“聚丁烯加工油”或“聚丁烯加工油”包括获得此处公开范围内规定的所需的任何粘度或分子量(或其他性能)所使用的单一油或两种或更多种油的组合物。

[0130] 一种或多种聚丁烯加工油在一个实施方案中,以 1-60phr 的用量存在于弹性体组合物内,和在另一实施方案中,为 2-40phr,在另一实施方案中,为 4-35phr,和在又一实施方案中为 5-30phr,和在又一实施方案中为 2-10phr,和在又一实施方案中为 5-25phr,和在又一实施方案中为 2-20phr,其中聚丁烯的所需范围可以是此处所述的任何上限 phr 与任何下限 phr 的组合。优选地,聚丁烯加工油不含芳族基团或不饱和度。

[0131] 本发明的聚烯烃组合物包括非官能化的增塑剂(NFP)。本发明的 NFP 是含碳和氢但不包括显著程度选自氢氧根、芳基和取代芳基、卤素、烷氧基、羧酸酯、酯、碳不饱和度、丙烯酸酯、氧、氮、和羧基中的官能团的化合物。“显著程度”是指这些基团和含这些基团的化合物没有故意加入到 NFP 中,和若确实存在的话,在一个实施方案中占 NFP 的小于 5wt%,和在另一实施方案中,占小于 1wt%,和在又一实施方案中,占小于 0.5wt%。

[0132] 在一个实施方案中,NFP 由 C_6 - C_{200} 烷属烃组成,和在另一实施方案中,由 C_8 - C_{100} 烷属烃组成。在另一实施方案中,NFP 基本上由 C_6 - C_{200} 烷属烃组成,和在另一实施方案中,基本上由 C_8 - C_{100} 烷属烃组成。对于本发明的目的和此处的描述来说,术语“烷属烃”包括所有异构体,例如正烷属烃、支化烷属烃、异烷属烃,且可包括环状脂族物种,及其共混物,和可利用合成方法,通过本领域已知的方式衍生,或者由精炼的原油衍生,其方式使得满足此处所述的所需 NFP 所述的要求。要意识到,可用作 NFP 的此处所述的材料组可单独使用或者与此处所述的其他 NFP 混合,以便获得所需性能。

[0133] 在一个实施方案中,NFP 以 0.1-60wt% 的用量存在于聚烯烃组合物中,和在另一实施方案中,为 0.5-40wt%,和在又一实施方案中,为 1-20wt%,和在又一实施方案中为 2-10wt%,其中所需的范围可包括此处所述的任何上限 wt% 与任何下限 wt%。

[0134] 也可通过任何数量此处所述的参数或者任何结合描述 NFP。在一个实施方案中,本发明的 NFP 的倾点在一个实施方案中,小于 0℃,和在另一实施方案中,小于 -5℃,和在另一实施方案中,小于 -10℃,在又一实施方案中,小于 -20℃,在又一实施方案中,小于 -40℃,在又一实施方案中,小于 -50℃,和在又一实施方案中,小于 -60℃,和在又一实施方案中,大于 -120℃,和在又一实施方案中,大于 -200℃,其中所需的范围可包括此处所述的任何上限倾点与任何下限倾点。在一个实施方案中,NFP 是烷属烃或其他化合物,其倾点小于 -30℃,和在另一实施方案中,为 -30℃ 至 -90℃,在 40℃ 下的粘度范围为 0.5-200cSt (ASTM D445)。大多数矿物油(其典型地包括芳族部分和其他官能团)在相同的粘度范围下的倾点为 10℃ 到 -20℃。

[0135] NFP 在 20℃ 下的介电常数在一个实施方案中,小于 3.0,和在另一实施方案中,小于 2.8,在另一实施方案中,小于 2.5,和在又一实施方案中,小于 2.3,和在又一实施方案中,小于 2.1。聚乙烯和聚丙烯各自的介电常数(1kHz, 23℃)为至少 2.3 (CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (Lide 编辑,第 82 版, CRC Press 2001))。

[0136] NFP 在 100℃ 下的粘度 (ASTM D445) 为 0.1-3000cSt,和在另一实施方案中,在 100℃ 下为 0.5-1000cSt,和在另一实施方案中,在 100℃ 下为 1-250cSt,和在又一实施方案中,在 100℃ 下为 1-200cSt,和在又一实施方案中,在 100℃ 下为 10-500cSt,其中所需范围

可包括此处所述的任何上限粘度与任何下限粘度。

[0137] NFP 的比重 (ASTM D4052, 15.6/15.6℃) 在一个实施方案中, 小于 0.920g/cm³, 和在另一实施方案中, 小于 0.910g/cm³, 和在另一实施方案中, 为 0.650-0.900g/cm³, 和在另一实施方案中, 为 0.700-0.860g/cm³, 和 0.750-0.855g/cm³, 和在另一实施方案中, 为 0.790-0.850g/cm³, 和在又一实施方案中, 为 0.800-0.840g/cm³, 其中所需的范围可包括此处所述的任何上限比重与任何下限比重。NFP 的沸点在一个实施方案中, 为 100℃-800℃, 和在另一实施方案中, 为 200℃-600℃, 和在又一实施方案中, 为 250℃-500℃。此外, NFP 的重均分子量 (GPC 或 GC) 在一个实施方案中, 小于 20,000g/mol, 和在又一实施方案中, 小于 10,000g/mol, 和在又一实施方案中, 小于 5,000g/mol, 和在又一实施方案中, 小于 4,000g/mol, 和在又一实施方案中, 小于 2,000g/mol, 和在又一实施方案中, 小于 500g/mol, 和在又一实施方案中, 大于 100g/mol, 其中所需的分子量范围可以是此处所述的任何上限分子量与任何下限分子量的任何组合。

[0138] 适合作为本发明的聚烯烃用 NFP 的化合物可选自可商购的化合物, 例如所谓的“异烷属烃”、“聚 α 烯烃” (PAO) 和“聚丁烯” (PAO 的亚组)。这三组化合物可描述为可包括支化、环状和正结构的烷属烃及其共混物。这些 NFP 在一个实施方案中, 可描述为包括 C₆-C₂₀₀ 烷属烃, 和在另一实施方案中, 描述为包括 C₈-C₁₀₀ 烷属烃。异烷属烃

[0139] 所谓的“异烷属烃”如下所述。这些烷属烃理想地为异烷属烃, 这意味着烷属烃链沿着每一烷属烃链的至少一部分拥有 C₁-C₁₀ 烷基支链。C₆-C₂₀₀ 烷属烃在一个实施方案中, 可包括 C₆-C₂₅ 异烷属烃, 和在另一实施方案中, 包括 C₈-C₂₀ 异烷属烃。

[0140] 更特别地, 异烷属烃是饱和脂族烃, 其分子具有键合到至少三个其他碳原子或至少一个侧链上的至少一个碳原子 (即具有一个或更多个叔或季碳原子的分子), 和优选其中每一分子中碳原子的总数范围为 6-50, 和在另一实施方案中, 为 10 至 24, 和在又一实施方案中, 为 10-15。典型地存在每一碳数的各种异构体。异烷属烃也可包括具有支化侧链的环烷属烃通常作为异烷属烃的小量组分。这些异烷属烃的密度 (ASTM D4052, 15.6/15.6℃) 范围为 0.70-0.83g/cm³; 倾点在一个实施方案中, 在 -40℃ 以下, 和在另一实施方案中, 为 -50℃ 以下; 在 25℃ 下的粘度 (ASTM 445, 25℃) 为 0.5-20cSt; 和平均分子量范围为 100-300g/mol。异烷属烃以商品名 ISOPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) 商购, 且例如公开于美国专利 No. 6197285、美国专利 No. 3818105 和美国专利 No. 3439088 中, 且在商业上以 ISOPAR™ 系列异烷属烃形式销售。ISOPAR 系列异烷属烃

名称	蒸馏范围 (℃)	倾点 (℃)	平均比重 (g/cm ³)	25℃下的粘度 (cSt)	饱和物和芳烃 (wt%)
ISOPAR E	117-136	-63	0.72	0.85	< 0.01
ISOPAR G	161-176	-57	0.75	1.46	< 0.01
ISOPAR H	178-188	-63	0.76	1.8	< 0.01
ISOPAR K	179-196	-60	0.76	1.85	< 0.01

ISOPAR L	188-207	-57	0.77	1.99	< 0.01
ISOPAR M	223-254	-57	0.79	3.8	< 0.01
ISOPAR V	272-311	-63	0.82	14.8	< 0.01

[0141] 在另一实施方案中,异烷属烃是在分子内具有 6-50 个碳原子,和在另一实施方案中,具有 10-24 个碳原子的支化和正烷属烃的混合物。在一个实施方案中,异烷属烃组合物具有范围为 0.5 : 1 到 9 : 1 的支链烷属烃与正烷属烃之比,和在另一实施方案中,为 1 : 1 到 4 : 1。在这一实施方案内混合物中的异烷属烃含有基于混合物内异烷属烃的总重量,大于 50wt% (以异烷属烃组合物的总重量计) 的单甲基物种,例如 2- 甲基、3- 甲基、4- 甲基、5- 甲基或类似物,且基于混合物中异烷属烃的总重量,碳数大于 1 的取代基,例如乙基、丙基、丁基或类似基团的支链的形成最小。在一个实施方案中,基于混合物内异烷属烃的总重量,混合物中的异烷属烃含有大于 70wt% 的单甲基物种。在一个实施方案中,异烷属烃混合物在范围为 100℃ -350℃ 内沸腾,和在另一实施方案中,范围为 110℃ -320℃。在制备不同的等级中,烷属烃混合物通常分馏成沸程窄,例如 35℃ 沸程的馏分。在例如美国专利 No. 5906727 中公开了这些支链烷属烃 / 正烷属烃共混物。

[0142] 其他合适的异烷属烃也以商品名 SHELLSOL™ (RoyalDutch/Shell Group of Companies)、SOLTROL™ (Chevron Phillips Chemical Co. LP) 和 SASOL™ (Sasol Limited, Johannesburg, 南非) 商购。商业实例是 SHELLSOL™ (沸点 = 215-260℃)、SOLTROL 220 (沸点 = 233-280℃) 和 SASOL LPA-210 和 SASOL-47 (沸点 = 238-274℃)。聚 α 烯烃

[0143] 适合于作为本发明 NFP 的烷属烃还包括如下所述的所谓聚 α 烯烃 (PAO)。可用于本发明的 PAO 包括 C_6 - C_{200} 烷属烃,和在另一实施方案中,包括 C_{10} - C_{100} 正烷属烃。在一个实施方案中,PAO 是 C_4 - C_{12} α 烯烃的二聚体、三聚体、四聚体、五聚体等,和在另一实施方案中,是 C_5 - C_{12} α 烯烃的二聚体、三聚体、四聚体、五聚体等。合适的烯烃包括 1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、1- 庚烯、1- 辛烯、1- 壬烯、1- 癸烯、1- 十一碳烯和 1- 十二碳烯。在一个实施方案中,烯烃是 1- 癸烯,和 NFP 是 1- 癸烯的二聚体、三聚体、四聚体和五聚体 (和更高) 的混合物。PAO 更特别地公开于例如美国专利 No. 5171908 和美国专利 No. 5783531 以及 SYNTHETIC LUBRICANTS AND HIGH-PERFORMANCE FUNCTIONAL FLUIDS, P1-52 (Rudnick & Shubkin 编辑, Marcel Dekker, Inc. 1999) 中。

[0144] 在一个实施方案中,本发明的 PAO 的重均分子量为 100-20,000,和在另一实施方案中,为 200-10,000,和在又一实施方案中,为 200-7000,和在又一实施方案中,为 200-2000,和在又一实施方案中,为 200-500。通常 PAO 在 100℃ 下的粘度范围为 0.1-150cSt,和在另一实施方案中,在 100℃ 下为 0.1-3000cSt (ASTM D445)。可用于本发明的 PAO 的倾点在一个实施方案中,小于 0℃,和在另一实施方案中小于 -10℃,和在再一实施方案中,小于 -20℃,和在再一实施方案中,小于 -40℃。理想的 PAO 以 SHF 和 SuperSyn PAO 商购 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX)。SHF 和 SuperSyn 系列聚 α 烯烃

PA0	比重 (g/cm ³ , 15.6/15.6℃)	100℃下的粘度, cSt	VI	倾点, °C
SHF-20	0.798	1.68	—	-63
SHF-21	0.800	1.70	—	-57
SHF-23	0.802	1.80	—	-54
SHF-41	0.818	4.00	123	-57
SHF-61/63	0.826	5.80	133	-57
SHF-82/83	0.833	7.90	135	-54
SHF-101	0.835	10.0	136	-54
SHF-403	0.850	40.0	152	-39
SHF-1003	0.855	107	179	-33
SuperSyn 2150	0.850	150	214	-42
SuperSyn 2300	0.852	300	235	-30
SuperSyn 21000	0.856	1000	305	-18
SuperSyn 23000	0.857	3000	388	-9

[0145] 其他加工助剂包括酯、聚醚、和聚亚烷基二醇。

[0146] 在制造本发明的弹性体组合物中可存在或者使用其他加工助剂。加工助剂包括，但不限于，增塑剂、增粘剂、增量剂、化学调节剂、均化剂和塑解剂，例如硫醇、石油和硫化的植物油、矿物油、烷属烃油、聚丁烯油、环烷油、芳烃油、蜡、树脂、松香和类似物。

[0147] 一些矿物油（通过其粘度指数和它们含有的饱和物与硫的含量来区别）根据 American Petroleum Institute (API) 分类为第 I、II 或 III 组烃基本油料。第 I 组基本油料是溶剂精炼的矿物油。它们含有大多数不饱和物和硫且具有最低的粘度指数。

[0148] 第 II 和 III 组是高粘度指数和非常高粘度指数的矿物油。它们是加氢处理的矿物油。与第 I 组油相比，第 III 组油含有较少的不饱和物和硫，且具有比第 II 组油高的粘度指数。Rudnick 和 Shubkin 在 Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids, 第 2 版, Rudnick, Shubkin 编辑, Marcel Dekker, Inc., 纽约, 1999 中公开了矿物油，它们典型地为：

[0149] 第 I 组 - 使用溶剂提取芳烃、溶剂脱蜡、加氢精炼，从而精炼矿物油，以便降低硫含量，生产硫含量大于 0.03wt%，饱和物含量为 60-80% 和粘度指数为约 90 的矿物油；

[0150] 第 II 组 - 采用常规的溶剂提取芳烃、溶剂脱蜡和更苛刻的加氢精炼，从而温和加

氢裂化的矿物油,降低硫含量到小于或等于 0.03wt% 以及从一些烯烃和芳烃化合物中除去双键,饱和物含量大于 95-98% 和 VI 为约 80-120 ;和

[0151] 第 III 组 - 苛刻地加氢处理的矿物油,其中一些油的饱和物含量基本上为 100%,硫含量小于或等于 0.03wt% (优选 0.001 至 0.01%) 和 VI 超过 120。

[0152] 在制造工艺中典型地存在或使用加工助剂,在一个实施方案中,用量为 1-70phr,和在另一实施方案中,为 3-60phr,和在又一实施方案中,为 5-50phr。

[0153] 在本发明的一个实施方案中,基本上不存在烷属烃、环烷油和 / 或芳烃油,这意味着它们没有被故意地加入到组合物中,或者在替代的方案中,若存在的话,仅仅存在制造气密层所使用的组合物的最多 0.2wt%。填料

[0154] 弹性体组合物可具有一种或更多种填料组分,例如碳酸钙、二氧化硅、粘土和其他硅酸盐 (所述硅酸盐可以或者可以没有剥落)、云母、滑石、二氧化钛和炭黑。

[0155] 本发明的填料可以是任何尺寸,且典型地范围为例如约 0.0001 微米 - 约 100 微米。此处所使用的二氧化硅是指任何类型或粒度的二氧化硅或另一硅酸衍生物,或者硅酸,它们通过溶液、热解法或类似方法加工且具有表面积,其中包括未处理的沉淀二氧化硅、结晶二氧化硅、胶态二氧化硅、铝或钙的硅酸盐、热解法二氧化硅和类似物。

[0156] 在一个实施方案中,填料是炭黑或改性炭黑,和任何这些的结合物。在另一实施方案中,填料是炭黑与二氧化硅的共混物。用于诸如轮胎胎面和胎侧之类制品的优选的填料是增强等级的炭黑,其存在量为共混物的 10-100phr,更优选在另一实施方案中,30-80phr,和在又一实施方案中,为 50-80phr。正如 RUBBER TECHNOLOGY, P59-85 中所述,有用等级的炭黑范围从 N110 到 N990。更理想地,可例如用于轮胎胎面的炭黑的实施方案是在 ASTM (D3037、D1510 和 D3765) 中提供的 N229、N351、N339、N220、N234 和 N110。可例如用于胎侧的炭黑的实施方案是 N330、N351、N550、N650、N660 和 N762。适合于内衬层和其他气密层的炭黑包括 N550、N660、N650、N762、N990 和 Regal 85。

[0157] 层状填料可包括任选地用改性剂,例如有机分子处理或预处理的层状粘土。弹性体组合物可掺入任选地用改性剂处理或预处理的粘土,以便形成纳米复合材料或纳米复合材料的组合物。

[0158] 纳米复合材料可包括以上所述的至少一种弹性体和至少一种改性的层状填料。可通过包括使至少一种层状填料,例如至少一种层状粘土与至少一种改性剂接触的方法生产改性的层状填料。

[0159] 可通过本领域的技术人员公知的方法和使用本领域技术人员公知的设备生产改性的层状粘土。例如,参见美国专利 No. 4569923、美国专利 No. 5663111、美国专利 No. 6036765 和美国专利 No. 6787592。在实施例部分中列出了这种方法的举例。然而,决不意味着是穷举性列举。

[0160] 在一个实施方案中,层状填料,例如层状粘土可包括至少一种硅酸盐。

[0161] 在一些实施方案中,硅酸盐可包括至少一种“绿土”或“绿土类粘土”,它们被称为具有膨胀的晶体晶格的通用组的粘土矿物。例如,它可包括由蒙脱土、贝得石和绿脱石组成的二八面体的绿土和包括皂石、锂蒙脱石和锌蒙脱石的三八面体的绿土。还包括例如利用合成方式,通过水热法制备的绿土 - 粘土,正如在美国专利 No. 3252757、美国专利 No. 3586468、美国专利 No. 3666407、美国专利 No. 3671190、美国专利 No. 3844978、美国专利

No. 3844979、美国专利 No. 3852405 和美国专利 No. 3855147 中所公开的。

[0162] 在又一实施方案中,至少一种硅酸盐可包括天然或合成的页硅酸盐,例如蒙脱土、绿脱石、贝得石、膨润土、铬岭石、合成锂皂石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、麦羟硅钠石(magadite)、水羟硅钠石、富镁皂石和类似物以及蛭石、多水高岭石、铝酸盐氧化物、水滑石和类似物。还可以考虑前述任何一个实施方案的组合。

[0163] 可以通过用至少一种改性剂或溶胀剂或剥落剂或能与层状填料中层间表面处存在的阳离子经历离子交换反应的添加剂改性,例如插层或者剥落层状填料,例如以上所述的层状粘土。

[0164] 改性剂也称为溶胀剂或剥落剂。一般地,它们是能与层状填料的层间表面处存在的阳离子经历离子交换反应的添加剂。合适的剥落添加剂包括阳离子表面活性剂,例如脂族、芳族或芳基脂族胺、膦和硫化物的铵、烷基胺或烷基铵(伯、仲、叔和季铵)、膦或铈衍生物。

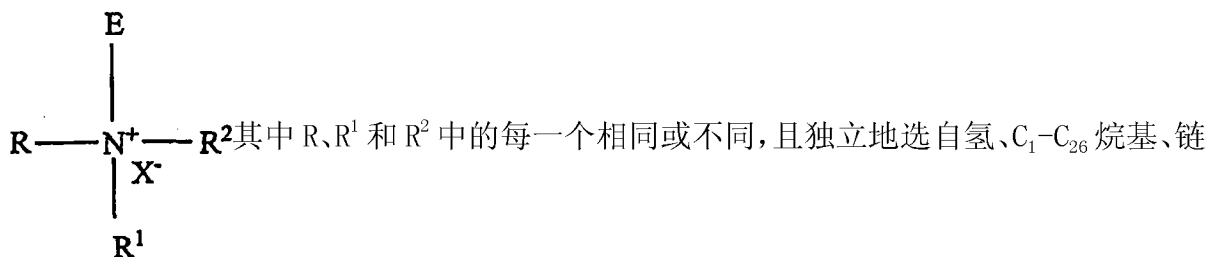
[0165] 例如,胺化合物(或相应的铵离子)是结构为 $R^2R^3R^4N$ 的那些,其中在一个实施方案中, R^2 、 R^3 和 R^4 是 C_1 - C_{30} 烷基或链烯烃,在另一实施方案中,为 C_1 - C_{20} 烷基或链烯烃,它们可以相同或不同。在一个实施方案中,剥落剂是所谓的长链叔胺,其中至少 R^2 是 C_{14} - C_{20} 烷基或链烯烃。

[0166] 在其他实施方案中,一组剥落剂包括其中可共价键合到层间表面上的那些。这些包括结构为 $-Si(R^5)_2R^6$ 的聚硅烷,其中 R^5 在每一情况下相同或不同,且选自烷基、烷氧基或氧基硅烷和 R^6 是与复合材料的基体聚合物相容的有机基团。

[0167] 其他合适的剥落添加剂包括含有 2-30 个碳原子的质子化的氨基酸及其盐,例如 12-氨基十二烷酸, ϵ -己内酰胺和类似材料。在美国专利 No. 4472538、美国专利 No. 4810734 和美国专利 No. 4889885 以及 W092/02582 中公开了合适的溶胀剂和层状硅酸盐的插层方法。

[0168] 在一个实施方案中,一种或多种剥落添加剂能与卤代弹性体中的卤素位点反应,形成有助于使粘土剥落的络合物。在一些实施方案中,添加剂包括所有的伯、仲和叔胺与膦;烷基和芳基硫醚和硫醇;及其多官能团变体。理想的添加剂包括:长链叔胺,例如 N,N-二甲基-十八烷胺、N,N-双十八烷基甲胺,所谓的二氢化牛脂基烷基-甲胺和类似物,以及胺封端的聚四氢呋喃;长链硫醇和硫代硫酸盐化合物,例如六亚甲基硫代硫酸钠。

[0169] 在又一实施方案中,改性剂包括含 C_{25} - C_{500} 的碳链长度的至少一种聚合物链,其中该聚合物链还包括铵官能化基团,正如侧挂到聚合物链 E 上的下述基团所示:



烯烃或芳基,取代的 C_1 - C_{26} 烷基、链烯烃或芳基, C_1 - C_{26} 脂族醇或醚, C_1 - C_{26} 羧酸,腈类,乙氧化胺,丙烯酸酯和酯;和其中 X 是铵的抗衡离子,例如 Br^- 、 Cl^- 或 PF_6^- 。

[0170] 改性剂,例如此处所述的改性剂存在于组合物内,其用量使得实现最佳的空气保留率,这通过此处所述的透气性试验测量。例如,但不限于,在一个实施方案中,可使

用 0.1-40phr 的添加剂,和在另一实施方案中,为 0.2-20phr,和在又一实施方案中,为 0.3-10phr。

[0171] 剥落添加剂可在任何阶段加入到组合物中;例如添加剂可加入到弹性体中,接着添加层状填料,或者可加入到至少一种弹性体和至少一种层状填料的结合物中;或者在又一实施方案中,可首先混合添加剂与层状填料,接着添加弹性体。

[0172] 一些商业产品的实例是在 Gunsalas, TX 的 Southern Clay Products, Inc. 生产的 Cloisites。例如, Cloisite Na⁺, Cloisite 30B, Cloisite 10A, Cloisite 25A, Cloisite 93A, Cloisite 20A, Cloisite 15A 和 Cloisite 6A。它们还以日本东京的 CO-OP Chemical Co., Ltd. 生产的 SOMASIF 和 LUCENTITE 粘土形式获得。例如, SOMASIF™ MAE、SOMASIF™ MEE、SOMASIF™ MPE、SOMASIF™ MTE、SOMASIF™ ME-100、LUCENTITE™ SPN 和 LUCENTITE (SWN)。

[0173] 掺入到本发明的纳米复合材料内的粘土或剥落粘土的用量足以产生纳米复合材料的机械性能或阻挡性能,例如拉伸强度或透氧率的改进。在一个实施方案中,基于纳米复合材料中的聚合物含量,用量范围通常为 0.5-10wt%,和在另一实施方案中,为 1-5wt%。以每 100 份橡胶计的份数表达,在一个实施方案中,可存在 1-30phr 的粘土或剥落的粘土,和在另一实施方案中,为 5-20phr。交联剂、硫化剂、硫化包装和硫化方法

[0174] 在一些实施方案中,弹性体组合物和由那些组合物制造的制品可包括下述物质或者在下述物质辅助下制造:至少一种硫化包装、至少一种硫化剂、至少一种交联剂,和/或经历硫化弹性体组合物的工艺。此处所使用的至少一种硫化包装是指能赋予工业上通常理解的橡胶固化性能的任何材料或方法。至少一种硫化包装可包括下述中的任何一种和至少一种。

[0175] 优选在本发明的弹性体组合物中使用一种或更多种交联剂,特别是当二氧化硅是主要填料或者与另一填料结合存在时。交联剂和硫化剂包括硫、氧化锌和脂肪酸。更优选,偶联剂可以是双官能团有机基硅烷交联剂。“有机基硅烷交联剂”是本领域的技术人员已知的任何硅烷偶联的填料和/或交联活化剂和/或硅烷增强剂,其中包括,但不限于乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨丙基三乙氧基硅烷(商业上由 Witco 以 A1100 形式销售)、γ-巯丙基三甲氧基硅烷(由 Witco 以 A189 形式销售)和类似物,及其混合物。在一个实施方案中,使用双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(商业上由 Degussa 以 Si69 销售)。

[0176] 也可使用过氧化物硫化体系或树脂硫化体系。

[0177] 可使用聚合物的热或辐射诱导的交联。

[0178] 一般地,交联聚合物共混物,例如生产轮胎所使用的那些,从而改进聚合物的机械性能。已知硫化橡胶的物理性能、性能特征和耐久性与在硫化反应过程中形成的交联点数量(交联密度)和类型直接相关(参见,例如 Helt 等人, The Post Vulcanization Stabilization for NR, RUBBER WORLD, P18-23(1991))。

[0179] 硫是用于含二烯烃的弹性体最常见的化学硫化剂。它以正交 8 元环或无定形聚合物形式存在。硫的硫化体系还由活化硫的促进剂、活化剂、和辅助控制硫化速度的延迟剂组成。促进剂起到控制硫化开始和速度以及形成的硫交联点的数量和类型的作用。这些因素对决定硫化胶的性质性能扮演重要的作用。

[0180] 活化剂是增加硫化速度的化学品,它通过首先与促进剂反应形成橡胶可溶的络合

物,然后与硫反应形成硫化剂。通用组的促进剂包括胺、二胺、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、亚磺酰亚胺(sulfenimide)、硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯和类似物。

[0181] 可使用延迟剂延迟硫化的最初开始,以便允许充足的时间加工未硫化的橡胶。

[0182] 可通过它们与金属氧化物反应交联含卤素的弹性体,例如卤化星形支化的丁基橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、星形支化的溴化丁基(聚异丁烯/异戊二烯共聚物)橡胶、卤化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)、聚氯丁二烯和氯磺化聚乙烯。认为金属氧化物与聚合物内的卤素基团反应,产生活性中间体,然后所述活性中间体进一步反应,产生碳-碳键。以副产物形式释放卤化锌且卤化锌充当这一反应的自催化剂。

[0183] 一般地,可通过添加硫化剂分子,例如硫、金属氧化物、有机金属化合物、自由基引发剂等,接着加热,从而交联聚合物共混物。特别地,下述金属氧化物是在本发明中起作用的常见固化剂:ZnO、CaO、MgO、Al₂O₃、CrO₃、FeO、Fe₂O₃和NiO。这些金属氧化物可单独或结合相应的金属脂肪酸络合物(例如硬脂酸锌、硬脂酸钙等)或者结合单独地添加的有机和脂肪酸,例如硬脂酸,和任选地其他硫化剂,例如硫或硫化合物、烷基过氧化物化合物、二胺或其衍生物(例如DuPont销售的DIAK产品)使用。(还参见Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals, RUBBERWORLD, p25-30(1993))。可加速固化弹性体的这一方法,且常常用于硫化弹性体共混物。

[0184] 在本发明中,通过添加适量促进剂,常常有机化合物到组合物中,可实现硫化工艺的促进。加速硫化天然橡胶的机理牵涉硫化剂、促进剂、活化剂和聚合物之间复杂的相互作用。理想的是,所有可获得的硫化剂在形成有效交联点中被消耗,所述交联将一起连接两条聚合物链并提高聚合物基体的总体强度。许多促进剂是本领域中已知的,且包括,但不限于下述:硬脂酸、二苯基胍(DPG)、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、4,4'-二硫代二吗啉(DTDM)、二硫化四丁基秋兰姆(TBTD)、二硫化苯并噻唑(MBTS)、六亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠盐二水合物(商业上由Flexsys以DURALINK™ HTS形式销售)、2-吗啉基硫代苯并噻唑(MBS或MOR)、90% MOR和10% MBTS的共混物(MOR 90)、N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(TBBS)和N-氧基二亚乙基硫代氨基甲酸酯-N-氧基二亚乙基磺酰胺(OTOS)、2-乙基己酸锌(ZEH)和“硫脲”。其他组分

[0185] 根据本发明生产的组合物典型地含有在橡胶混炼胶中常用的其他组分和添加剂,例如有效量的其他未着色和非着色的加工助剂、颜料、抗氧剂和/或抗臭氧剂。加工

[0186] 弹性体的共混物可以是反应器共混物和/或熔体混炼胶。可通过在任何合适的混炼装置,例如双辊开炼机、Brabender™密炼机、具有切向转子的Banbury™密炼机、具有互啮式转子的Krupp密炼机,或者优选混炼机/挤出机内,通过本领域已知的技术结合聚合物组分、填料和插层物形式的粘土,进行各组分的混炼。在一个实施方案中,在范围为最多达到组合物中所使用的弹性体和辅助橡胶的熔点的温度下,在另一实施方案中温度为40℃-250℃,和在又一实施方案中,为100℃-200℃下,在充分地允许粘土插层物剥落并均匀地分散在聚合物内形成纳米复合材料的剪切条件下,进行混炼。

[0187] 典型地,首先混合70%-100%的一种或多种弹性体20-90秒,或者直到温度达到40℃-75℃。然后典型地将3/4的填料和其余量的弹性体加入到混炼机中,并继续混炼,直到温度达到90℃-150℃。接下来,添加其余的填料以及加工助剂,并继续混炼,直到温度达到140℃-190℃。然后通过在开炼机上切片完成母炼胶的混合物,并且当添加固化剂时,允

许冷却例如到 60-100℃。

[0188] 通过本领域的技术人员已知的技术进行与粘土的混炼,其中在一个实施方案中,将粘土与炭黑同时加入到聚合物中。典型地,在炭黑和粘土实现充分地分散于弹性体基体内之后,在混炼循环的后期添加加工助剂。

[0189] 本发明的硫化的组合物可包括各种弹性体和填料与加工助剂。本发明的组合物典型地包括或者单独或者彼此某种组合的异丁烯系弹性体,例如卤代聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)、丁基橡胶或卤代的星形支化丁基橡胶(HSBB),其中在一个实施方案中,存在 3-30phr 的加工助剂。

[0190] 在一个实施方案中,组合物是 70-97phr 的卤化丁基橡胶组分,它可包括 3-30phr 的通用橡胶,和存在 3-30phr 的加工助剂,20-100phr 的填料,例如炭黑,和在一个实施方案中,0.5-20phr 的剥落粘土,和在另一实施方案中,2-15phr 的剥落粘土。可存在 0.1-10phr 的硫化剂,例如酚醛树脂、硫、硬脂酸和氧化锌。

[0191] 在另一实施方案中,组合物可以是卤化丁基橡胶组分,在一个实施方案中为 75-97phr,和在另一实施方案中为 80-97phr,并存在 3-30phr 的加工助剂,20-100phr 的填料,例如炭黑,和在一个实施方案中,0.5-20phr 的剥落粘土,和在另一实施方案中,2-15phr 的剥落粘土。可存在 0.1-10phr 的硫化剂,例如酚醛树脂、硫、硬脂酸和氧化锌。

[0192] 在又一实施方案中,组合物可以是卤化丁基橡胶组分,在一个实施方案中为 85-97phr,和在另一实施方案中为 90-97phr,并存在 3-30phr 的加工助剂,20-100phr 的填料,例如炭黑,和在一个实施方案中,0.5-20phr 的剥落粘土,和在另一实施方案中,2-15phr 的剥落粘土。可存在 0.1-10phr 的固化剂,例如酚醛树脂、硫、硬脂酸和氧化锌。

[0193] 可用于本发明的异丁烯系弹性体可与此处所述的各种其他橡胶或塑料,尤其与热塑性树脂,例如尼龙或聚烯烃,如聚丙烯或聚丙烯的共聚物共混。这些组合物可用于气密层,例如球胆(bladder)、包封套、轮胎内胎、轮胎内衬层、空气套筒(例如在气浪(air shock)内)、隔膜(diaphragm)以及其中希望高的空气或氧气保留率的其他应用中。在一个实施方案中,硫化的组合物当形成为制品时,在 60℃下的 MOCON 透氧率为约 40.0cc-mm/m²-天-mmHg,或者约 45.0cc-mm/m²-天-mmHg,或者约 50.0cc-mm/m²-天-mmHg,或者在另一实施方案中,为约 75.0cc-mm/m²-天-mmHg。

[0194] 在一个实施方案中,可通过结合含 C₄-C₇ 异单烯烃衍生的单元的至少一种无规共聚物、至少一种填料和数均分子量大于 400 的官能化聚合物加工助剂和至少一种硫化剂;和硫化如上所述的结合的组分,从而制备气密层。

[0195] 在一些实施方案中,弹性体组合物可任选地包括:a)至少一种填料,例如碳酸钙、粘土、云母、二氧化硅、硅酸盐、滑石、二氧化钛、淀粉、木粉、炭黑或其混合物;b)任选地用改性剂处理的至少一种粘土,例如蒙脱石、绿脱石、贝得石、铬岭石、合成锂皂石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、麦羟硅钠石、水羟硅钠石、富镁皂石、蛭石、多水高岭石、铝酸盐氧化物、水滑石或其混合物;c)至少一种加工油,例如芳烃油、环烷油、烷属烃油或其混合物;d)至少一种加工助剂,例如塑性体、聚丁烯、聚 α 烯烃油或其混合物;e)至少一种硫化包装或硫化剂或其中弹性体组合物经历了至少一种过程产生了硫化的组合物;f)a-e 的任何组合。

[0196] 可在制造生产轮胎所使用的空气膜,例如内衬层和内胎中使用以上所述的弹性体组合物。制造内衬层和轮胎所使用的方法和设备是本领域公知的(参见例如美国专利

No. 6834695、美国专利 No. 6832637、美国专利 No. 6830722、美国专利 No. 6822027、美国专利 No. 6814116、美国专利 No. 6805176、美国专利 No. 6802922、美国专利 No. 6802351、美国专利 No. 6799618、美国专利 No. 6796348、美国专利 No. 6796347、美国专利 No. 6617383、美国专利 No. 6564625 和美国专利 No. 6538066)。本发明不限于诸如内衬层或轮胎之类制品的任何特定的制造方法。工业实用性

[0197] 本发明的弹性体组合物可挤出、压塑、吹塑、注塑和层压成各种成型制品,其中包括纤维、薄膜、层压体、层、工业部件,例如机动车部件、用具外壳、消费品、包装和类似物。

[0198] 特别地,该弹性体组合物可用于各种轮胎应用的制品,例如卡车轮胎、公共汽车轮胎、机动车轮胎、摩托车轮胎、越野轮胎、航空轮胎和类似物上。该弹性体组合物可以或者制成最终的制品或者最终制品的组件,例如轮胎的内衬层。该制品可选自气密层、空气膜、薄膜、层(微层和/或多层)、内衬层、内胎、胎侧、胎面、球胆、包封套和类似物。

[0199] 在另一应用中,弹性体组合物可用于气垫、带气垫的板簧、风箱、软管、贮气袋和皮带,例如传输带或自动皮带。

[0200] 它们可用于模塑橡胶部件并宽泛应用于机动车防震保险杆、汽车排气吊架(auto exhaust hanger)和主体安装。

[0201] 另外,弹性体组合物也可用作粘合剂、填缝料、密封剂和上釉化合物。它们也可在橡胶配方中用作增塑剂;作为制成拉伸-弯曲膜的组合物中组分;作为润滑剂用分散剂;和用于封装与电缆填料材料。

[0202] 在又一应用中,本发明的弹性体或弹性体组合物还可用于口香糖以及医疗应用,例如药物止动装置(stopper)和闭合装置(closure),医疗器件用涂层和油漆辊领域中。

[0203] 此处引证的所有现有技术的文献、专利、出版物和专利申请、试验工序(例如 ASTM 方法)和其他文献通过参考全部引入,其程度使得这些公开内容不与本发明不一致以及这种引入允许的所有权限。

[0204] 当此处列出数值下限和数值上限时,包括任何上限到任何下限的范围。

[0205] 尽管特定地描述了本发明的例举实施方案,但要理解在没有脱离本发明的精神与范围的情况下,各种其他改性对本领域的技术人员来说是显而易见且可容易进行的。因此,不打算将所附权利要求的范围限于此处列出的实施例和说明上,而是将权利要求解释为包括在本发明以内的可专利的新颖性的全部特征,其中包括本发明所属技术领域的技术人员认为等同的所有特征。实施例物理试验方法

[0206] 表 1 中概述了试验方法。

[0207] 使用 MDR 2000 和 0.5 弧度或 ODR2000 和 3 弧度,在所指的温度下测量硫化性能。试样在所指温度下,典型地 150°C -160°C 下硫化相当于 t₉₀₊ 合适的模塑传热迟缓的时间。此处和整个说明书中所使用的数值“MH”和“ML”分别是指“最大扭矩”和“最小扭矩”。“MS”值是门尼焦烧值,“ML(1+4)”值是门尼粘度值。随后测量的误差(2σ)是 ±0.65 门尼粘度单位。“t”值是以分钟为单位的硫化时间,和“ts”是以分钟为单位的“焦烧时间”。

[0208] 如果可能的话,使用标准 ASTM 试验,测定硫化的化合物的物理性能(参见表 1)。在室温下使用 Instron 4202 或 Instron Series IX Automated Materials Testing System 6.03.08,测量应力/应变性能(拉伸强度、断裂伸长率、模量值、断裂能)。在环境温度下,在宽度为 0.25 英寸(0.62cm)和长度为 1.0 英寸(2.5cm)(在两个接头片之间)的样品

(狗骨头形状)上进行拉伸测量。样品厚度可以变化且通过与系统计算机相连的 Mitutoyo Digimatic Indicator 人工测量。在 20 英寸 / 分钟 (51cm/min) 牵拉样品的十字头速度下牵拉样品,并记录应力 / 应变数据。报道至少三个样品的应力 / 应变值的平均值。拉伸强度测量的误差 (2σ) 是 $\pm 0.47\text{MPa}$ 单位。测量 100%模量的误差 (2σ) 是 $\pm 0.11\text{MPa}$ 单位; 测量断裂伸长率的误差 (2σ) 是 $\pm 13\%$ 单位。在室温下通过使用 Zwick Duromatic 测量肖氏 A 硬度。

[0209] 使用根据氧气输送经过薄膜的动态测量原理 (正如 Pasternak 等人在 8 JOURNAL OF POLYMER SCIENCE :PARTA-2,p467 (1970) 所公布的) 操作的 MOCON OxTran Model 2/61, 测量透氧率。测量单位为 $\text{cc-mm/m}^2\text{-天-mmHg}$ 。一般地,该方法如下所述:将平坦的薄膜或橡胶样品夹持在使用不含氧的载体气体吹扫掉残留氧气的扩散池内。载体气体通向传感器直到确立稳定的 0 值。纯氧气或空气然后引入到扩散池的腔室外部。然后传输经薄膜扩散到腔室内部的氧气到传感器上,其测量氧扩散速率。

[0210] 通过下述方法测试透气率。在扩散池内安装来自样品组合物的薄的硫化试样并在 65°C 的油浴内调节。记录空气经给定样品渗透所要求的时间,测定其空气渗透率。样品是直径为 12.7cm 和厚度为 0.38mm 的圆板。测量空气渗透率的误差 (2σ) 是 $\pm 0.245(\times 10^8)$ 单位。

[0211] 在一个实施方案中,组合物在 60°C 下的 MOCON 小于 $56.0 \times 10^{-8} \text{cc-mm/m}^2\text{-天-mmHg}$ 。

[0212] 在另一实施方案中,组合物在 60°C 下的 MOCON 小于 $50.0 \times 10^{-8} \text{cc-mm/m}^2\text{-天-mmHg}$ 。

[0213] 在又一实施方案中,组合物在 60°C 下的 MOCON 小于 $45.0 \times 10^{-8} \text{cc-mm/m}^2\text{-天-mmHg}$ 。

[0214] 可使用该组合物制造任何数量的制品。在一个实施方案中,制品选自轮胎硫化球胆、轮胎硫化包封套、轮胎内衬层、轮胎内胎和空气套筒。可使用本发明的组合物制造的其他有用的物品包括软管、密封件、模塑物品、电缆外壳和在 THE VANDERBILT RUBBERHANDBOOK, P637-772 (Ohm 编辑, R. T. Vanderbilt Company, Inc. 1990) 中公开的其他制品。表 1. 试验方法

参数	单位	试验
门尼粘度 (聚合物)	ML1+8, 125°C , MU	ASTM D1646
门尼粘度 (组合物)	ML1+4, 100°C , MU	ASTM D1646
生胶强度 (100%模量)	PSI	ASTM D412
MOCON (60°C 下)	$\text{cc-mm/m}^2\text{-天-mmHg}$	参见正文
透气率 (65°C 下)	$(\text{cm}^3\text{-cm/cm}^2\text{-sec-atm}) \times 10^8$	参见正文
脆度	$^\circ\text{C}$	ASTM D746
门尼焦烧时间	T5, 125°C , 分钟	ASTM D1646

圆盘振荡硫化仪 (ODR) 160℃, ±3 弧度 活模流变仪 (MDR) 160℃, ±0.5 弧度 ML MH ts2 t50 t90	dN.m dN.m 分钟 分钟 分钟	ASTM D2084
物理性能, 平板硫化 Tc90+2 分钟, 160℃下 硬度 模量 20%、100%、300% 拉伸强度 断裂伸长率 断裂能	肖氏 A MPa MPa % N/mm (J)	ASTM D2240 ASTM D 412 模头 C
热空气老化, 72 小时, 125℃下 硬度 模量 20%、100%、300% 拉伸强度 断裂伸长率 断裂能	肖氏 A MPa MPa % N/mm (J)	ASTM D573
德马西亚屈挠	mm@ 千次循环	ASTM D813 改性

表 2. 组合物中的各组分

组分	简要说明	商业来源
Bromobutyl 2222	溴化聚(异丁烯-共聚-异戊二烯), 门尼粘度为 27-37MU(1+8, 125℃)	ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX)
Bromobutyl-6222	具有苯乙烯嵌段共聚物的溴化丁基橡胶	ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX)
EXXPRO™ 01-5	10wt% PMS, 0.85mol% BrPMS, 门尼粘度为 45±5MU(1+8, 125℃)	ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX)
N660	炭黑	Sid Richardson Carbon Company(Fort Worth, TX)
CLOISITE™ 20A	二甲基二牛脂基氯化铵改性的蒙脱石粘土	Southern Clay Products (Gonzalez, TX)
CALSOL™ 810	环烷油 ASTM Type 103	R. E. Carroll, Inc(Trenton, NJ)

VIVATEC 500	TDAE(处理过的蒸馏芳族提取物)油	Hansen & Rosenthal Group (Hamburg, 德国)
PARAPOL™	C ₄ 残液	ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX)
TPC 5130	聚异丁烯	Texas Petrochemicals(Houston, TX)
PIBSA	聚异丁烯琥珀酸酐	Infineum International Ltd. (Linden, NJ)
Rosin Oil MR-1085A	增粘剂,其中包括不饱和环状羧酸	Sovereign Chemical(Akron, OH)
SP-1068	烷基苯酚甲醛树脂	Schenectady Int. (Schenectady, NY)
STRUKTOL™ 40MS	脂族-芳族-环烷树脂的组合物	Struktol Co. of America(Stow, OH)
KADOX™ 911	高纯法国工艺的氧化锌	Zinc Corp. of America(Monaca, PA)
KADOX™ 930	高纯法国工艺的氧化锌	Zinc Corp. of America(Monaca, PA)
MBTS	2-巯基苯并噻唑二硫化物	R. T. Vanderbilt(Norwalk, CT) 或 Elastochem(Chardon, OH)
MAGLITE-K™	氧化镁	C. P. Hall Co. (Stow, OH)

官能化聚合物的测试

[0215] 通过在配有互啮式转子的 Krupp 密炼机内,用两步法将官能化聚合物聚异丁烯琥珀酸酐(PIBSA, Expt3)与其他橡胶配混成分(参见表2)一起掺入到溴化丁基橡胶轮胎内衬层的配方内。对于每一混合段来说使用 1200g 一批的大小。通过添加所有聚合物并混合 30 秒,在 60rpm 的连续转子速度下混合第一段。然后添加 75% 的炭黑,并继续混合该混合物另外 30 秒。添加非黑色填料(粘土等)和加工助剂(加工油,NFP,本发明的官能聚丁烯),并继续混合该混合物另外 30 秒。添加其余炭黑和树脂(Struktol 40MS, SP-1068),并继续混合该混合物直到总计 240 秒的时间流逝,或者混合物的温度达到 300 °F,无论哪一个首先出现。在配有互啮式转子的 Krupp 密炼机内,在 45rpm 的转子速度下,混合第二段(1200g 一批)。使用最大冷却,调节密炼机的温度。添加第一步的母炼胶原料和所有硫化抗降解剂(硬脂酸、氧化锌、硫、促进剂)并继续混合该混合物,直到总计 150 秒的时间流逝或者炼胶机的温度达到 220 °F,无论哪一个首先出现。在每一 Krupp 混合步骤之后,使用开炼机对原

料压片。以对比例形式类似地制备具有环烷加工油对照 1 和 NFP 聚异丁烯加工助剂对照 2 的胶料。表 3 中示出了配方。表 3. 溴代丁基橡胶内衬层试验配方

成分	对照 1	对照 2	Expt 3
BIIR 2222	100	100	100
NR, SMR20			
炭黑, N660	60	60	60
SP-1068	4	4	4
Struktol 40MS	7	7	7
加工油, Calso1 810	8		
聚丁烯, Parapol 950		8	
官能化聚丁烯, PIBSA C-9220			8
硬脂酸	1	1	1
氧化锌, Kadox 911	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5
MBTS	1.25	1.25	1.25

[0216] 硫化结果和硫化物理性能测试表明使用官能化聚合物 PIBSA (Expt3) 保持当在轮胎内衬层配方内使用 PIB NFP 加工助剂 (对照 2) 替代环烷加工油 (对照 1) 时获得的降低的 MOCON 透气率。与 PIBNFP (对照 2) 相比, Expt3 具有较高的门尼焦烧值, 和与环烷加工油 (对照 1) 和 PIB NFP (对照 2) 相比具有较高的 ts2 硫化时间, 这可便于容易加工下游的轮胎制造步骤。与环烷加工油 (对照 1) 或 PIB NFP (对照 2) 相比, Expt3 具有较低的 DeMattia 裂纹生长值, 参见表 4。其他硫化和已硫化的物理性能得到维持。表 4. 溴代丁基橡胶内衬层试验配方的性能

性能	对照 1	对照 2	Expt 3
在 160C, 0.5 弧度下的 MDR			
mh-ml	3.61	3.03	2.97
ts2, min	4.97	4.90	5.75
t50, min	4.59	3.86	4.34

t ₉₀ , min	10.32	7.97	12.40
粘度 1+4(100℃)	57.6	60.1	57.7
135C 下的焦烧, 5PT, min	17.43	12.97	17.49
硬度, 肖氏 A	49.70	49.30	52.70
老化硬度, 肖氏 A	63.90	59.90	64.30
应力 / 应变			
20%模量, MPa	0.47	0.48	0.51
100%模量, MPa	1.81	1.75	1.48
300%模量, MPa	2.93	2.84	2.31
拉伸, MPa	9.57	9.63	8.23
伸长率, %	868	876	847
断裂能, N/mm	12.48	12.33	9.77
老化应力 / 应变 (125C 下 72 小时)			
20%模量, MPa	0.80	0.60	0.77
100%模量, MPa	1.99	1.51	1.63
300%模量, MPa	5.74	4.64	4.65
拉伸, MPa	8.15	7.58	7.31
伸长率, %	570	650	611
断裂能, N/mm	8.70	9.11	8.07
DeMattia 挠曲			
1742 千次循环下的裂纹生长, mm	11.8	5.8	3.1
老化的 DeMattia 挠曲 (125C 下 72 小时)			
1741 千次循环下的裂纹生长, mm	15.8	9.1	8.8
粘合性			

抗撕裂性, N/mm	13.85	12.24	10.22
MOCON 透气率 cc. mm/(m ² . 天. mmHg)	52.64	45.13	46.88

[0217] 通过在 Krupp 密炼机内, 用与对照胶料 1 和 2 以及实验胶料 3 基本上相同的两步法将官能化聚合物聚异丁烯琥珀酸酐 (PIBSA, Expt6) 与其他橡胶配混成分 (参见表 2) 一起掺入到溴化丁基橡胶轮胎内衬层的配方内。类似地制备具有环烷加工油对照 4 和 NFP 聚异丁烯加工助剂对照 5 的胶料作为对比比例。表 5 中示出了配方。表 5. 溴代丁基橡胶内衬层试验配方

成分	对照 4	对照 5	Expt 6
BIIR 2222	100	100	100
炭黑, N660	60	60	60
粘土, Cloisite 20A	0	5	5
加工油, Calsol 810	8		
PIB, TPC 5230		8	
PIBSA 55			8
SP-1068	4	4	4
Struktol 40MS	7	7	7
硬脂酸	1	1	1
氧化锌, Kadox 911	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5
MBTS	1.25	1.25	1.25

[0218] 硫化结果和硫化物理性能测试表明使用官能化聚合物 PIBSA (Expt6) 保持当在轮胎内衬层配方内使用 PIB NFP 加工助剂 (对照 5) 替代环烷加工油 (对照 4) 时获得的降低的 MOCON 透气率。与环烷加工油 (对照 4) 和 PIB NFP (对照 5) 相比, Expt6 具有较高的门尼焦烧值, 和与环烷加工油 (对照 4) 相比, 具有较高的 ts2 硫化时间, 这可便于容易加工下游的轮胎制造步骤。其他硫化和已硫化的物理性能得到维持, 表 6。表 6. 溴代丁基橡胶内衬层的试验配方的性能

性能	对照 4	对照 5	Expt 6
在 160C, 0.5 弧度下的 MDR			

ml, dN. m	1. 3	1. 4	1. 3
mh, dN. m	4. 7	5. 3	4. 3
ts2, min	4. 5	6. 7	6. 9
t50, min	4. 0	6. 4	5. 2
t90, min	10. 6	12. 3	11. 3
门尼粘度 ML(1+4)(100℃)	53. 1	52. 8	50. 1
135C 下的焦烧, t5	12. 7	16. 0	18. 0
硬度, 肖氏 A	43. 3	49. 1	47. 9
应力 / 应变			
100%模量, MPa	0. 90	1. 18	1. 04
300%模量, MPa	2. 76	3. 59	2. 82
拉伸强度, MPa	8. 6	9. 6	8. 9
断裂伸长率, %	851	776	822
断裂能, MPa	11. 2	11. 0	10. 5

MOCON 透气率			
cc. mm/(m ² . 天. mmHg)	69. 0	53. 3	58. 5
60C, 10Hz, 2%应变下的 ARES			
G' , MPa	2. 80	3. 01	2. 81
G'' , MPa	0. 48	0. 63	0. 60
G*, MPa	2. 84	3. 07	2. 87
tg δ	0. 173	0. 210	0. 212

[0219] 通过在 Krupp 密炼机内, 用与对照胶料 1 和 2 以及实验胶料 3 基本上相同的两步法将官能化聚合物聚异丁烯琥珀酸酐 (PIBSA, Expt9) 与其他橡胶配混成分 (参见表 2) 一起掺入到星形支化的溴代丁基橡胶轮胎内衬层配方内。类似地制备具有环烷加工油对照 7 和 NFP 聚异丁烯加工助剂对照 8 的胶料作为对比例。表 7 中示出了配方。表 7. 星形支化

的溴代丁基橡胶内衬层试验配方

成分	对照 7	对照 8	Expt 9
SBB 6222	100	100	100
炭黑, N660	60	60	60
粘土, Cloisite 20A	0	5	5
加工油, Calsol 810	8		
PIB, TPC 5230		8	
PIBSA 55			8
SP-1068	4	4	4
Struktol 40MS	7	7	7
硬脂酸	1	1	1
氧化锌, Kadox 911	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5
MBTS	1.25	1.25	1.25

[0220] 硫化结果和硫化物理性能测试表明, 与环烷加工油 (对照 7) 相比, 使用官能化聚合物 PIBSA (Expt9) 保持当在轮胎内衬层配方内使用 PIB NFP 加工助剂 (对照 8) 时获得的降低的 MOCON 透气率。与环烷加工油 (对照 7) 和 PIB NFP (对照 8) 相比, Expt9 具有较高的门尼焦烧值, 和与环烷加工油 (对照 7) 相比, 具有较高的 ts2 硫化时间, 这可便于容易加工下游的轮胎制造步骤。其他硫化和已硫化的物理性能得到维持, 表 8。表 8. 星形支化的溴代丁基橡胶内衬层的试验配方的性能

性能	对照 7	对照 8	Expt 9
在 160C, 0.5 弧度下的 MDR			
m1, dN.m	1.2	1.3	1.2
mh, dN.m	4.2	5.2	3.8
ts2, min	6.2	8.1	8.9
t50, min	4.9	7.8	6.3
t90, min	11.0	13.8	11.7

门尼粘度 ML(1+4) (100℃)	50.6	49.9	46.9
135C 下的焦烧, t ₅	14.8	18.2	21.5
硬度, 肖氏 A	44.5	50.7	45.5
应力 / 应变			
100%模量, MPa	0.93	1.33	1.04
300%模量, MPa	2.81	4.05	2.91
拉伸强度, MPa	8.2	9.4	8.2
断裂伸长率, %	824	759	852
断裂能, MPa	10.2	11.5	10.8
MOCON 透气率			
cc. mm/(m ² . 天 . mmHg)	70.0	53.5	55.5
60C, 10Hz, 2%应变下的 ARES			
G', MPa	2.88	3.03	2.86
G'', MPa	0.46	0.57	0.60
G*, MPa	2.91	3.09	2.92
tg δ	0.158	0.188	0.211

通过在 Krupp 密炼机内, 用与对照胶料 1 和 2 以及实验胶料 3 基本上相同的两步法将官能化聚合物聚异丁烯琥珀酸酐 (PIBSA, Expt13) 与其他橡胶配混成分 (参见表 2) 一起掺入到溴化异丁烯 - 共聚 - 对甲基苯乙烯橡胶轮胎内衬层配方内。类似地制备具有环烷加工油对照 10 和 11 与 NFP 聚异丁烯加工助剂对照 12 的胶料作为对比例。表 9 中示出了配方。表 9. 溴化异丁烯 - 共对甲基苯乙烯橡胶内衬层试验配方

成分	对照 10	对照 11	对照 12	Expt 13
Exxpro MDX 89-1	100	100	100	100
炭黑, N660	60	55	55	55
Closite 25A		4	4	4
炭黑, N660	15	15	15	15

SP-1068	4	4	4	4
Struktol 40MS	7	7	7	7
硬脂酸	1	1	1	1
加工油, Calsol 810	8	8		
PIB, Parapol 1300			8	
官能化 PIB, PIBSA C9220				8
氧化锌, Kadox 911	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5
MBTS	1.25	1.25	1.25	1.25

[0221] 硫化结果和硫化物理性能测试表明,与环烷加工油(对照 10 和 11)相比,使用 PIBSA(Expt13) 保持当在轮胎内衬层配方内使用 PIB NFP 加工助剂(对照 12)时获得的降低的 MOCON 透气率。与环烷加工油(对照 10 和 11)和 PIB NFP(对照 12)相比,Expt13 具有较高的 ts2 硫化时间。与 PIB NFP(对照 12)相比,Expt13 具有较低的门尼粘度值,这可便于容易加工下游的轮胎制造步骤。其他硫化和已硫化的物理性能得到维持,表 10。表 10. 溴化异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯橡胶内衬层配方的性能

性能	对照 10	对照 11	对照 12	Expt 13
硫化, ODR				
m1, dN.m	8.3	9.8	11.3	8.7
mh, dN.m	32.3	41.7	35.7	33.5
ts2, min	4.9	4.7	5.1	11.8
t50, min	8.5	9.8	10.0	16.0
t90, min	12.9	18.1	17.8	20.6
门尼粘度 ML(1+4)(100℃)	56.0	54.9	59.3	55.6
135℃ 下的焦烧, T5	20.9	6.3	6.8	
硬度, 肖氏 A	54.7	55.3	55.3	58.3

125℃下老化 72 小时的硬度, 肖氏 A	61.7	58.5	53.9	58.7
应力 / 应变				
100%模量, MPa	1.22	1.34	1.48	1.32
300%模量, MPa	3.52	3.96	4.20	3.18
拉伸强度, MPa	9.02	10.29	10.73	9.51
断裂伸长率, %	928	925	902	1006
断裂能, MPa	13.92	15.63	15.64	15.52
125℃下老化 72 小时的应力 / 应变				
100%模量, MPa	2.59	2.60	1.98	2.16
300%模量, MPa	6.98	6.89	5.66	5.51
拉伸强度, MPa	10.18	10.60	10.84	10.29
断裂伸长率, %	627	668	763	773
断裂能, MPa	11.56	13.50	14.16	14.24
MOCON 透气率				
cc. mm/(m ² . 天 . mmHg)	47.8	46.3	37.7	35.9
对 NR 的粘合性				
抗撕裂性, N/mm	1.75	6.45	5.76	7.25
对 SBR 的粘合性				
抗撕裂性, N/mm	0.59	1.56	1.52	0.70

[0222] 通过在 Krupp 密炼机内, 用与对照胶料 1 和 2 以及实验胶料 3 基本上相同的两步法将官能化聚合物聚异丁烯琥珀酸酐 (PIBSA, Expt16) 与其他橡胶配混成分 (参见表 2) 一起掺入到溴化异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯橡胶轮胎内衬层配方内。类似地制备具有环烷加工油对照 14 和 NFP 聚异丁烯加工助剂对照 15 的胶料作为对比例。表 11 中示出了配方。

表 11. 溴化异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯橡胶内衬层试验配方

成分	对照 14	对照 15	Expt 16
Exxpro MDX 01-5	100	100	100

炭黑, N660	60	60	60
粘土, Cloisite 20A	0	5	5
加工油, Calsol 810	8		
PIB, TPC 5230		8	
PIBSA 55			8
SP-1068	4	4	4
Struktol 40MS	7	7	7
硬脂酸	1	1	1
氧化锌, Kadox 911	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5
MBTS	1.25	1.25	1.25

[0223] 硫化结果和硫化物理性能测试表明, 与环烷加工油 (对照 14) 相比, 使用 PIBSA (Expt16) 保持当在轮胎内衬层配方内使用 PIB NFP 加工助剂 (对照 15) 时获得的降低的 MOCON 透气率。与环烷加工油 (对照 14) 和 PIB NFP (对照 15) 相比, Expt16 具有较高的 ts2 硫化时间, 这可便于容易加工下游的轮胎制造步骤。其他硫化和已硫化的物理性能得到维持, 表 12。表 12. 溴化异丁烯 - 共聚 - 对甲基苯乙烯橡胶内衬层的试验配方的性能

性能	对照 14	对照 15	Expt 16
在 160C, 0.5 弧度下的 MDR			
m1, dN.m	1.7	2.1	1.9
mh, dN.m	6.4	6.5	5.9
ts2, min	5.0	8.8	12.7
t50, min	5.4	9.2	12.7
t90, min	8.4	16.3	18.0
门尼粘度 ML(1+4) (100℃)	63.6	69.4	63.0
135C 下的焦烧, t5	13.8	6.1	49.2

硬度, 肖氏 A	49.5	51.5	52.7
应力 / 应变			
100%模量, MPa	1.51	2.62	1.97
300%模量, MPa	4.63	7.62	5.52
拉伸强度, MPa	9.7	12.0	10.4
断裂伸长率, %	817	586	769
断裂能, MPa	13.9	12.8	14.6
MOCON 透气率			
cc. mm/(m ² . 天 . mmHg)	56.2	42.0	42.7
60C, 10Hz, 2%应变下的 ARES			
G', MPa	2.77	2.87	3.33
G'', MPa	0.37	0.38	0.54
G*, MPa	2.79	2.89	3.38
tg δ	0.134	0.131	0.161

[0224] 通过试验经典 2 段炼胶循环, 在切向炼胶机内炼胶, 将官能化聚异丁烯琥珀酸酐 (PIBSA, Expt19) 与其他橡胶配混成分 (参见表 2) 掺入到溴化异丁烯 - 共聚 - 对甲基苯乙烯橡胶轮胎内衬层配方内。第一炼胶步骤使用 GK 400 炼胶机 (约 450lb 一批的大小) 并持续 4 分钟。自动称取合适批量的炭黑、TDAE 油、SP-1086 增粘剂树脂和硬脂酸并在合适的时间和 / 或温度下直接注入到炼胶机内。在 GK 160 密炼机 (约 150lb 一批的大小) 内混合第二段。类似于实验 19, 制备具有 TDAE 加工油的胶料 (对照 17 和 18) 作为对比例。表 13 中示出了配方。表 13. 溴化异丁烯 - 共聚 - 对甲基苯乙烯橡胶内衬层试验配方

成分	对照 17	对照 18	Expt 19
Exxpro MDX 01-5	100	100	100
炭黑, N660	60	60	60
粘土, Cloisite 20A	0	5	5
加工油, TDAE	8	8	

PIBSA			8
SP-1068	4	4	4
Struktol 40MS	7	7	7
硬脂酸	1	1	1
氧化锌, Kadox 911	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5
MBTS	1.25	1.25	1.25

[0225] 硫化结果和硫化物理性能测试表明,与当在轮胎内衬层配方内使用 TDAE 加工油 (对照 17 和 18) 时相比,使用 PIBSA (Expt19) 提供降低的 MOCON 透气率和老化的 MOCON 透气率值。与 TDAE 加工油 (对照 17 和 18) 时相比, Expt19 具有较高的 ts2 硫化时间,这可便于容易加工下游的轮胎制造步骤。与 TDAE 加工油 (对照 17 和 18) 时相比, Expt19 具有较高的抗疲劳值。其他硫化和已硫化的物理性能得到维持,表 14。表 14. 溴化异丁烯 - 共聚 - 对甲基苯乙烯橡胶内衬层配方的性能

性能	对照 17	对照 18	Expt 19
门尼粘度 ML(1+4), 100°C 下	70.1	77.0	68.8
生胶强度, 峰值负载 (N)	15.32	23.31	17.93
生胶强度, 一直到 T75 的时间 (分钟)	5.39	9.35	3.26
硫化, MDR 在 160°C 下			
ml, dN.m	1.57	1.91	1.77
mh, dN.m	6.77	6.62	6.15
ts2, min	4.53	7.29	13.28
t50, min	5.04	8.00	13.67
t90, min	8.39	14.25	21.36
硬度, 肖氏 A	54	56	58
老化硬度, 肖氏 A (125°C 下 72 小时)	58	58	61
应力 / 应变			

100%模量, MPa	1. 93	2. 06	2. 30
2300%模量, MPa	5. 87	6. 46	6. 39
拉伸强度, MPa	11. 21	13. 14	11. 89
断裂伸长率, %	780. 7	799. 0	858. 7
断裂能, MPa	18. 2	20. 7	20. 4
老化应力 / 应变 (125℃下 72 小时)			
100%模量, MPa	2. 96	3. 19	3. 54
300%模量, MPa	8. 49	8. 91	9. 30
拉伸强度, MPa	11. 66	13. 26	12. 51
断裂伸长率, %	534. 2	600. 7	573. 2
断裂能, MPa	13. 17	16. 44	15. 43
抗疲劳 (一直到故障时的 kc)	357860	293901	733870
对 NR 胎体的粘合性			
100℃下的抗撕裂性	4. 42	1. 44	0. 92
Mocon 透气率			
cc. mm/(m ² . 天 • mmHg)	20. 5	19. 0	16. 9
老化的 Mocon 透气率			
cc. mm/(m ² . 天 • mmHg)	18. 0	16. 1	14. 1