



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101855251 A

(43) 申请公布日 2010.10.06

(21) 申请号 200780101584. X  
 (22) 申请日 2007.11.14  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2010.05.13  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/US2007/084689 2007.11.14  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02009/064295 EN 2009.05.22  
 (71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司  
 地址 美国得克萨斯州  
 申请人 米其林技术公司  
 米其林研究和技术股份有限公司  
 (72) 发明人 B·伯格曼 A·J·蒂亚斯 C·龚  
 T·C·豪格 D·J·洛塞 W·翁  
 (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
 司 31100  
 代理人 张宜红 周承泽

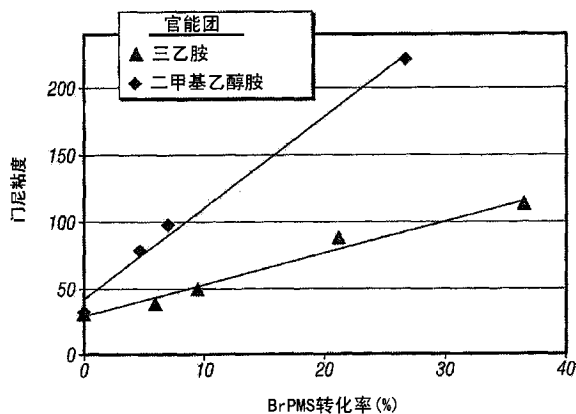
(51) Int. Cl.  
 C08F 8/32 (2006.01)  
 B60C 1/00 (2006.01)  
 C08L 23/36 (2006.01)  
 C08L 25/18 (2006.01)  
 C08K 3/00 (2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 3 页

(54) 发明名称  
 用于阻隔应用的三乙胺官能化高弹体

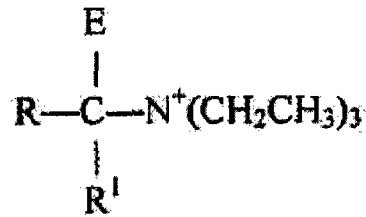
(57) 摘要

公开在具有填料和硫化混合剂的混合物中用三乙胺部分官能化的卤化高弹体,其适合用作内胎或轮胎内衬层的气密层。卤化高弹体可以是包含 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 异烯烃衍生单元、对烷基苯乙烯衍生单元、对(卤代烷基苯乙烯)衍生单元和对(三乙胺烷基苯乙烯)衍生单元的聚合物。该高弹体的门尼粘度可以通过三乙胺官能化程度来控制。还公开使用三乙胺官能化的高弹体制备制品的方法。



1. 一种可硫化的橡胶组合物,该组合物包含:

高弹体,其包含 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 异烯烃衍生单元、对烷基苯乙烯衍生单元、对-(卤代烷基苯乙烯)衍生单元和对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元,该对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元具有按照下式的侧接到高弹体 E 上的三乙基铵烷基:



其中, R 和 R<sup>1</sup> 是相同或不同的,是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基、伯和仲 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基卤中的一种;

填料;和

硫化混合剂。

2. 如权利要求 1 所述的可硫化的橡胶组合物,其特征在于,高弹体包含卤化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物,其中一部分苯甲基卤基团是三乙胺-官能化的。

3. 如权利要求 1 所述的可硫化的橡胶组合物,其特征在于,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为 1:100 至 1:1。

4. 如权利要求 1 所述的橡胶组合物,其特征在于,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为 1:20 至 1:2。

5. 如权利要求 2 所述的可硫化的橡胶组合物,其特征在于,1-60 摩尔%甲基苯乙烯基团是卤化或三乙胺-官能化的。

6. 如权利要求 2 所述的可硫化的橡胶组合物,其特征在于,高弹体包含 0.1-3 摩尔%卤代甲基苯乙烯和 0.05-1 摩尔%三乙基铵甲基苯乙烯。

7. 如权利要求 1 所述的可硫化的橡胶组合物,其特征在于,对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元存在量为高弹体的 0.01-0.5 重量%。

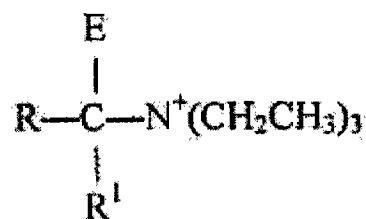
8. 如权利要求 1 所述的可硫化的橡胶组合物,其特征在于,填料选自炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀的二氧化硅、粘土、纳米粘土,以及它们的混合物。

9. 如权利要求 1 所述的可硫化的橡胶组合物,其特征在于,填料是剥落的纳米粘土。

10. 如权利要求 1 所述的可硫化的橡胶组合物,其特征在于,高弹体的门尼粘度 (ML<sub>1+8</sub>, 125°C) 为 30-120。

11. 一种高弹体,包含:

C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 异烯烃衍生单元、对烷基苯乙烯衍生单元、对-(卤代烷基苯乙烯)衍生单元和对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元,该对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元具有按照下式的侧接到高弹体 E 上的三乙基铵烷基:



其中, R 和 R<sup>1</sup> 是相同或不同的,是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基、伯和仲 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基卤中的一种;该高弹

体的门尼粘度 (ML 1+8, 125°C) 为 30-120。

12. 如权利要求 11 所述的高弹体,其特征在于,高弹体包含卤化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物,其中一部分苯甲基卤基团是三乙胺-官能化的。

13. 如权利要求 11 所述的高弹体,其特征在于,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为 1 : 100 至 1 : 1。

14. 如权利要求 11 所述的高弹体,其特征在于,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为 1 : 20 至 1 : 2。

15. 如权利要求 12 所述的高弹体,其特征在于,1-60 摩尔%甲基苯乙烯基团是卤化或三乙胺-官能化的。

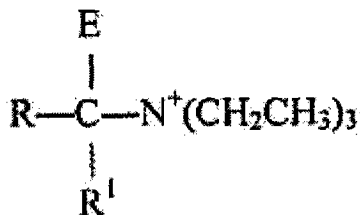
16. 如权利要求 12 所述的高弹体,其特征在于,高弹体包含 0.1-3 摩尔%卤代甲基苯乙烯和 0.05-1 摩尔%三乙基铵甲基苯乙烯。

17. 如权利要求 11 所述的高弹体,其特征在于,对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元的存在量为高弹体的 0.01-0.5 重量%。

18. 一种制品,在制品的不透气层中包含如权利要求 11 所述的高弹体。

19. 一种轮胎内衬层,该轮胎内衬层包含可硫化的橡胶组合物,该橡胶组合物包含:

高弹体,其包含 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 异烯烃衍生单元、对烷基苯乙烯衍生单元、对-(卤代烷基苯乙烯)衍生单元和对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元,该对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元具有按照下式的侧接到高弹体 E 上的三乙基铵烷基:



其中, R 和 R<sup>1</sup> 是相同或不同的,是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基、伯和仲 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基卤中的一种;

填料;和

硫化混合剂。

20. 如权利要求 19 述的内衬层,其特征在于,高弹体包含卤化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物,其中一部分苯甲基卤基团是三乙胺-官能化的。

21. 如权利要求 19 所述的内衬层,其特征在于,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为 1 : 100 至 1 : 1。

22. 如权利要求 19 所述的内衬层,其特征在于,填料选自炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀的二氧化硅、粘土、纳米粘土,以及它们的混合物。

23. 如权利要求 19 所述的内衬层,其特征在于,填料是剥落的纳米粘土。

24. 如权利要求 19 所述的内衬层,其特征在于,高弹体的门尼粘度 (ML 1+8, 125°C) 为 30-120。

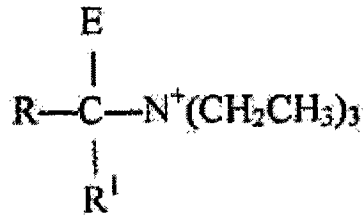
25. 一种制备高弹体制品的的方法,该方法包括:

熔融加工以下物质的混合物:部分离聚的和部分卤化的高弹体、填料和硫化混合剂;

将该熔融加工的混合物形成生坯制品;和

将该形成的制品硫化;

其中,高弹体包含 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 异烯烃衍生单元、对烷基苯乙烯衍生单元、对-(卤代烷基苯乙烯)衍生单元和对-(三烷基铵烷基苯乙烯)衍生单元,该对-(三烷基铵烷基苯乙烯)衍生单元具有按照下式的侧接高弹体 E 上的三乙基氨基烷基:



其中,R 和 R<sup>1</sup> 是相同或不同的,是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基、伯和仲 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基卤中的一种;门尼粘度 (ML 1+8,125°C) 为 30-120。

26. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,高弹体包含卤化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物,其中一部分苯甲基卤基团是三乙胺-官能化的。

27. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为 1:100 至 1:1。

28. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为 1:20 至 1:2。

29. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于,1-60 摩尔%甲基苯乙烯基团是卤化或三乙胺-官能化的。

30. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于,高弹体包含 0.5-20 重量%甲基苯乙烯。

31. 如权利要求 30 所述的方法,其特征在于,高弹体包含 0.1-3 摩尔%卤代甲基苯乙烯和 0.05-1 摩尔%三乙基铵甲基苯乙烯。

32. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,高弹体还包含多烯烃衍生单元、卤化多烯烃衍生单元,或者它们的组合。

33. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,在熔融加工中的混合物还包含选自下组的第二橡胶:天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚异戊二烯橡胶、(苯乙烯-丁二烯)共聚物橡胶、(异戊二烯-丁二烯)共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、卤化异戊二烯共聚物、卤化异丁烯共聚物、聚氯丁二烯、星形-支化聚异丁烯橡胶、星形-支化溴化丁基橡胶、(异丁烯-异戊二烯)共聚物橡胶、(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物、卤化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物,以及它们的混合物。

34. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元的存在量为高弹体的 0.01-0.5 重量%。

35. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,填料选自炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀的二氧化硅、粘土、纳米粘土,以及它们的混合物。

36. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,填料包括纳米粘土。

37. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,纳米粘土是剥落的。

38. 如权利要求 37 所述的方法,其特征在于,纳米粘土用选自下组的剥落剂进行剥落:脂族、芳族和芳脂族胺、磷、硫化物的铵离子、烷基胺、烷基铵离子(伯、仲、叔和季铵离子)、磷或硫的衍生物,以及它们的混合物。

39. 如权利要求 36 所述的方法,其包括 1-100phr 纳米粘土。
40. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述硫化剂包括锌、硬脂酸锌、脂肪酸、硫、或它们的混合物。
41. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述制品包括内胎。
42. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述制品包括轮胎,其中生坯制品包括由高弹体混合物形成的轮胎内衬层。
43. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,该方法包括调节高弹体中对-(三乙基铵烷基苯乙烯)的总含量,控制熔融加工中混合物的粘度。

## 用于阻隔应用的三乙胺官能化高弹体

### 发明领域

[0001] 本发明涉及能用于气密层应用的低渗透性高弹体,特别是基于三乙胺官能化的异丁烯聚合物的组合物、方法和制品。

### [0002] 发明背景

[0003] 含大部分异丁烯单元的橡胶状共聚物因为其低透气性、独特的减震性和低表面能而著名,这些性质使得这些共聚物特别适合于如内胎和轮胎内衬层的应用。为能与这些应用中的其他组分有良好的相容性或共硫化性能,可以使用不饱和共聚单体和 / 或含反应官能团的共聚单体。异丁烯聚合物中,特别优选异丁烯 / 对甲基苯乙烯共聚物 (IPMS)。该聚合物中对甲基苯乙烯 (PMS) 衍生单元可以部分溴化产生异丁烯 / PMS / BrPMS 三元共聚物 (BIMS)。如 US 5,162,445 中所述,BIMS 可以通过反应性苯甲基溴进一步官能化,转化为各种官能化的异丁烯聚合物。IPMS 共聚物和 BIMS 三元共聚物的另一个优点是因其完全饱和的主链而具有的优良抗臭氧和老化性能。

[0004] 轮胎工业希望能提高用于内胎和内衬层的高弹体的阻隔性。例如,开发了高弹体纳米复合材料。纳米复合材料是含至少一个尺寸在纳米范围的无机颗粒的聚合物体系。这类复合材料的一些例子在以下美国专利中揭示:US 6,060,549, US 6,103,817, US 6,034,164, US 5,973,053, US 5,936,023, US 5,883,173, US 5,807,629, US 5,665,183, US 5,576,373 和 US 5,576,372。用于纳米复合材料的普通类型的无机颗粒是页硅酸盐,这是一种来自所谓“纳米粘土”的普通类型的无机物质。理想地,在纳米复合材料中应发生插入,聚合物插入粘土表面之间的空隙或通道 (gallery)。最终,最好发生剥落,其中聚合物与各纳米级粘土薄片完全分散。

[0005] 不幸的是,疏水性异丁烯高弹体和亲水性无机粘土之间的不相容性使得粘土很难达到在高弹体中良好分散或剥落。一种方法是使用有机改性的蒙脱粘土。有机粘土通常是通过离子交换反应制备,该反应中用有机分子如工业中皆知的烷基或芳基铵化合物作为溶胀剂或剥落剂 (exfoliating agent) 取代钠蒙脱石表面上存在的钠离子。参见如 US 5,807,629, WO 02/100935 和 WO 02/100936。其他背景参考包括以下文献:US 3,516,959, US 3,898,253, US 5,333,662, US 5,576,373, US 5,633,321, US 5,665,183, US 5,807,629, US 5,936,023, US 6,036,765, US 6,121,361, US 6,552,108, WO 94/22680, WO 01/85831 和 WO 04/058874。

[0006] 还已显示用于纳米复合材料的 BIMS 聚合物的官能化使聚合物上的官能团与粘土表面之间发生良好的相互作用,这种作用可导致粘土分散和剥落的程度较高。而粘土分散和剥落又能使纳米复合材料具有更好阻隔性。改进 BtMS 聚合物渗透性的优选官能团是铵 ( $-NR^{3+}$ ), 羟基 ( $-OH$ ), 酯 ( $-OOR$ ) 和醚 ( $-OR$ )。

[0007] 不幸的是,将铵官能团结合到聚合物和 / 或与粘土的纳米复合材料上时,聚合物的粘度因聚合物主链中官能团的离聚物缔合而显著提高。需要低粘度来促进高弹体在常规橡胶混炼和轮胎成型设备中的加工。一种试图达到低粘度的方式必须在官能团中包含高级烷基端基,以抑制离聚相互作用。例如,公开申请 US 2005/0027057, US 2005/0027058 和 US

2005/0032937 揭示用优选具有长链烷基取代基的叔胺处理 BIMS 聚合物。

[0008] 轮胎工业一直需要能用于气密层应用的高弹体和纳米复合材料,这类高弹体和纳米复合材料具有改进的阻隔性以及可控制的加工性。

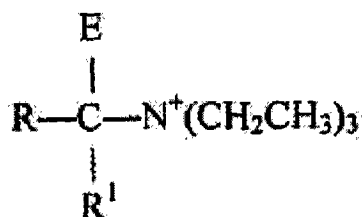
[0009] 发明概述

[0010] 我们发现卤化高弹体如 BIMS 聚合物经部分三乙胺 (TEA) 官能化能够在高弹体和尤其是纳米复合材料应用中提供优于其他官能聚合物的一些优点。虽然 TEA- 官能化的 BIMS 促进了纳米粘土的分散并改进了阻隔性,但是通过控制聚合物中官能团数量能容易调节三乙胺官能聚合物的门尼粘度和其加工性。

[0011] 通常,将胺官能团引入聚合物后,聚合物的粘度因为聚合物主链中官能团的离聚物缔合而显著增加。惊奇的是,部分官能化的聚合物中存在三个乙基对官能团之间的离子相互作用提供屏蔽作用,防止粘度显著升高。TEA 官能聚合物中的三个乙基正好提供了对官能团之间离子相互作用的恰当屏蔽量,防止粘度显著升高。因此,使用 TEA 获得的官能聚合物不仅具有足够的官能团与粘土相互作用提供良好的阻隔性,而且更重要的是还能保持橡胶混炼和轮胎制造所需的良好加工性。

[0012] 在一个实施方式中,本发明可以提供一种可硫化的橡胶组合物,该组合物包含高弹体、填料和硫化混合剂 (cure package)。所述高弹体可包含 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 异烯烃衍生单元、对烷基苯乙烯衍生单元、对-(卤代烷基苯乙烯)衍生单元和对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元,该对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元具有按照下式的侧接到高弹体 E 上的三乙基铵烷基:

[0013]



[0014] 式中, R 和 R<sup>1</sup> 相同或不同的,是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基、伯和仲 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基卤中的一种,优选是氢。在一个实施方式中,高弹体可包含卤化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物,其中一部分苯甲基卤素基团是三乙胺-官能化的。

[0015] 在实施方式中,高弹体可包含的三乙胺官能团与苯甲基卤素的摩尔比为 1 : 100 至 1 : 1,或者 1 : 20 至 1 : 2。1-60 摩尔%的烷基苯乙烯基团可以是卤化或三乙基胺官能化的。在各种实施方式中高弹体可包含 0.5-20 重量%甲基苯乙烯、0.1-3 摩尔%卤代甲基苯乙烯、和/或 0.05-1 摩尔%三乙基铵烷基苯乙烯。在一个实施方式中,对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元的存在量为高弹体的 0.01-0.5 重量%。在另一个实施方式中,高弹体还可以包含多烯烃衍生单元、卤化多烯烃衍生单元等,或者它们的组合。在另一个实施方式中,高弹体的门尼粘度 (ML 1+8, 125°C) 可为 30-120。

[0016] 在一个实施方式中,可硫化的橡胶组合物还可以包含选自下组的第二橡胶:天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚异戊二烯橡胶、(苯乙烯-丁二烯)共聚物橡胶、(异戊二烯-丁二烯)共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、卤化异戊二烯共聚物、卤化异丁烯共聚物、氯丁橡胶、星形-支化

聚异丁烯橡胶、星形-支化溴化丁基橡胶、(异丁烯-异戊二烯)共聚物橡胶、(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物、卤化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物等,包括它们的混合物。

[0017] 在实施方式中,填料可选自下组:炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀的二氧化硅、粘土、纳米粘土等,包括它们的混合物。在一个实施方式中,填料包括纳米粘土,所述纳米粘土可以是剥落的。剥落剂可以选自下组:脂族、芳族和芳脂族的胺、磷、硫化物的铵离子、烷基胺、烷基铵离子(伯、仲、叔和季铵离子)、磷或铈的衍生物等,包括它们的混合物。在一个实施方式中,组合物可包含 1-100phr 纳米粘土。

[0018] 在一个实施方式中,硫化剂可包括锌、硬脂酸锌、脂肪酸、硫等,或它们的混合物。

[0019] 在另一个方面,本发明提供一种气密层结构,如内胎或轮胎内衬层。在一个实施方式中,上述可硫化的橡胶组合物可以形成为气密层结构,并以气密层结构形式硫化。

[0020] 本发明又一个方面可提供制备高弹体制品的方法。该方法可包括以下步骤:熔融加工上述的部分离聚、部分卤化的高弹体、填料和硫化混合剂的混合物;将熔融加工的混合物形成生坯制品;将形成的制品硫化。在一个实施方式中,所述制品可以是内胎,在另一个实施方式中可以由高弹体混合物形成的轮胎内衬层。

[0021] 在一个实施方式中,所述方法可包括调节高弹体中对(三乙基铵烷基苯乙烯)的总含量,以控制在熔融加工步骤中混合物的粘度。

[0022] 附图简述

[0023] 图 1 图示说明按照本发明的实施方式以不同比例的三乙胺进行部分官能化的卤化异烯烃共聚物(BIMS)粘度可控性与用二甲基乙醇胺进行官能化的同样共聚物比较,显示后者的门尼粘度对官能团含量的依赖性更强得多,这使该聚合物更难进行加工。

[0024] 图 2 比较溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMS)的纳米复合材料与三乙胺官能化的 BIMS 聚合物(TEA-BIMS)的纳米复合材料 X-射线衍射谱图,显示 d-间距提高,即在粘土片之间的间距较大,表明在 TEA-BIMS 纳米复合材料中插入和/或剥落程度较高。

[0025] 图 3 是图 2 的 TEA BIMS 纳米复合材料的透射电子显微镜(transmission electron microscopy)(TEM)图像,显示按照本发明的实施方式的粘土剥落程度较高。

[0026] 图 4 是用于比较的图 2 的 BIMS 纳米复合材料的 TEM 图像,显示未分离的粘土片的类晶团聚体(tactoid)大。

[0027] 发明详述

[0028] 本发明描述一种三乙胺-官能化高弹体的可硫化和硫化的组合物,由该组合物制备的制品,和使用该组合物制造制品的方法。三乙胺官能化可提供改进的阻隔性(低渗透),同时通过用于控制高弹体和组合物粘度的机理可提供改进的加工性。

[0029] 如本文中所用,“聚合物”可用来表示均聚物、共聚物、互聚物、三元共聚物等。同样,共聚物可表示包含至少两种单体,任选与其他单体的聚合物。

[0030] 如本文中所用,当聚合物表示为包含一种单体时,该单体以其聚合的形式或以单体的衍生物形式存在于该聚合物中。同样,当关于使聚合物官能化所用的组分或特定衍生物形式描述该官能化聚合物时,应理解,官能化组分以从该组分实际衍生的官能团形式存在。例如,溴化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物(BIMS)用三乙胺官能化的产物称作三乙胺官能化的 BIMS,三乙基铵-BIMS(TEA-BIMS)或类似表达,应理解侧基官能团可包括三乙基铵离子、三乙基铵盐或另一种衍生物。

[0031] 如本文中所示,“高弹体”或“高弹体组合物”表示与 ASTM DL566 定义一致的任何聚合物或聚合物的组合物(如聚合物的掺混物)。高弹体包括聚合物的混合的掺混物,例如聚合物的熔融混合和/或反应器的掺混物。所述术语可以与术语“橡胶”互换使用。

[0032] 如本文中所示,“phr”是在每 100 份橡胶中的份数,是本领域的常用度量单位,其中组合物的组分是以 100 重量份的高弹体或橡胶为基准,相对于主要高弹体组分测量的。

[0033] 如本文中所示,“异丁烯基高弹体”或“异丁烯基聚合物”表示包含至少 70 摩尔%源自异丁烯的重复单元的高弹体或聚合物。

[0034] 如本文中所示,异烯烃表示具有至少一个该碳上有两个取代基的碳的任何烯烃单体。

[0035] 如本文中所示,“多烯烃”表示具有两个或更多个双键的单体例如,多烯烃可以是包含两个共轭双键的任何单体,例如,共轭二烯,如异戊二烯。

[0036] 如本文中所示,“纳米复合材料”或“纳米复合材料组合物”表示在聚合物基质中包含至少一个尺寸在纳米范围的无机颗粒的聚合物体系。

[0037] 如本文中所示,“插入”表示其中聚合物存在于片状填料的各层之间的组合物状态。如工业和学术界公认的,与初始片状填料的标记相比插入的某些标记可使 X-射线检测线迁移和/或变弱,表明蛭石层之间的间距大于原始矿物中的间距。

[0038] 如本文中所示,“剥落”表示初始无机颗粒的各层的分离,因此聚合物可包围每个颗粒。在一个实施方式中,在各薄片之间存在足够的聚合物,使薄片被任意隔开。例如,可将剥落或插入的某些标志绘图,没有因为层状薄片的任意隔开或者层状薄片分离增加而显示出一些 X-射线的线或者较大的 d 间距。但是,如该工业和学术界公认的,其他标记可用来表示剥落结果,如渗透性测试,电子显微镜、原子力显微镜等。

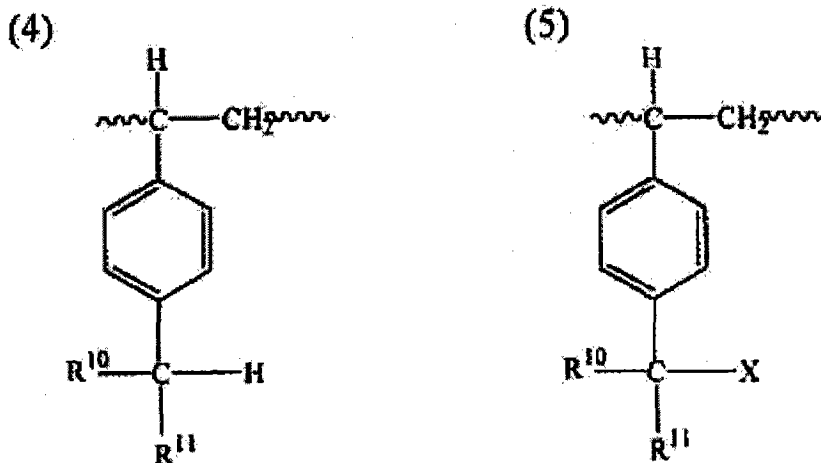
[0039] 除非另外指出,如本文中所示,门尼粘度可按照 ASTM D-1646, ML 1+8 于 125°C 测定。

[0040] 在一个实施方式中,纳米复合材料可包含至少一种三乙胺-官能化的卤化高弹体,所述高弹体包含 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 异烯烃衍生单元。异烯烃可以是 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 化合物,在一个实施方式中选自异丁烯(isobutylene)、异丁烯(isobutene)、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、4-甲基-1-戊烯等。高弹体还可包含其他单体衍生单元。在一个实施方式中,卤化高弹体包含至少一种苯乙烯单体,该单体可以是任何取代的苯乙烯单体单元,希望可选自对烷基苯乙烯,其中烷基可以选自任何 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基或者支链烷基。在优选的实施方式中,苯乙烯单体可以是对甲基苯乙烯(PMS)。

[0041] 在另一个实施方式中,高弹体可包含至少一种多烯烃,可以是 C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> 二烯,可以是共轭或非共轭的,在一个实施方式中选自异戊二烯、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、甲基环戊二烯、戊间二烯等。

[0042] 本发明的一个实施方式中,卤化高弹体可以是 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 异烯烃的无规高弹体共聚物,例如异丁烯和对烷基苯乙烯共聚单体,优选含至少 80%,更优选至少 90 重量%的对-异构体的对-甲基苯乙烯的无规高弹体共聚物,还可以包含官能化的互聚物,其中,苯乙烯单体单元中存在的烷基取代基的至少一部分可以含苯甲基卤或三乙基铵,例如,来自用三乙胺通过苯甲基卤官能化。优选的材料的特征为含有沿聚合物链无规间隔的以下单体单元的互聚物:

[0043]



[0044] 其中,  $R^{10}$  和  $R^{11}$  各自独立地是氢、低级烷基, 优选  $C_1-C_7$  烷基, 和伯或仲烷基卤;  $X$  是官能团, 例如卤素或三乙基铵。优选  $R^{10}$  和  $R^{11}$  是氢。存在于互聚物结构中最多 60 摩尔%的对位取代的苯乙烯在一个实施方式中可以是上述官能化结构 (5), 在另一个实施方式中为 0.1-5 摩尔%。在又一个实施方式, 官能化结构 (5) 的量为 0.4-1 摩尔%。

[0045] 官能团  $X$  可以是卤素和三乙基铵官能团的组合, 该三乙基铵官能团可以通过苯甲基卤与三乙胺的亲核取代而结合。最适用的这类官能化材料是异丁烯和对甲基苯乙烯的高弹性无规互聚物, 含 0.5-20 摩尔%对甲基苯乙烯, 存在于苯甲基环上的最多 60 摩尔%的甲基取代基含卤素如氯或优选溴原子 (对-(溴甲基苯乙烯)) 以及三乙基铵的混合物, 并可任选包含其他官能团, 如酯和醚。卤化高弹体可以商业获得, 如 EXXPRO™ 高弹体 (德克萨斯州休斯顿, 埃克森美孚化学公司 (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX)), 并可缩写为“BIMS”。BIMS 可以用亚化学计量的三乙基铵处理, 以获得部分官能化的三乙胺-BIMS, 在本文中缩写为 TEA-BIMS。

[0046] 这些官能化的互聚物可具有基本上均匀的组成分布, 使至少 95 重量%聚合物的对烷基苯乙烯含量在该聚合物的对烷基苯乙烯平均含量的 10% 之内。优选的互聚物还可以有以下特征: 小于 5, 更优选小于 2.5 的窄分子量分布 ( $M_w/M_n$ ), 粘均分子量 (viscosity average molecular weight) 优选在 200,000 至最大 2,000,000 范围, 数均分子量优选在 25,000-750,000 范围 (通过凝胶渗透色谱测定)。

[0047] TEA-BIMS 聚合物可以通过以下方式制备, 使用路易斯催化剂使单体混合物进行淤浆聚合, 然后在卤素和辐射引发剂如热和 / 或光和或化学引发剂存在下在溶液中卤化, 优选溴化, 再用不同官能部分如三乙基铵进行溴的亲电取代。

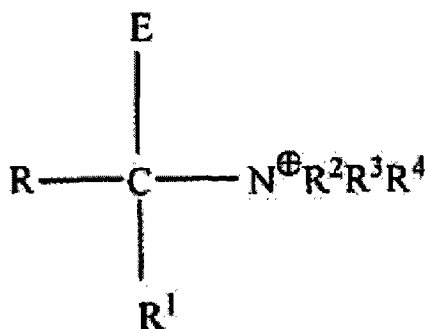
[0048] 优选的 TEA-BIMS 聚合物相对于该聚合物中单体衍生单元的总量一般含有 0.1-0.5 摩尔%官能化-甲基苯乙烯基团。在另一个实施方式中, 溴甲基和 TEA-甲基基团的总量可以为 0.2-3.0 摩尔%, 在又一个实施方式中为 0.3-2.8 摩尔%, 在另一个实施方式中, 为 0.4-2.5 摩尔%, 在另一个实施方式中为 0.3-2.0 摩尔%, 其中, 优选范围可以是任一上限与任一下限的任意组合。以另一种方式表示, 以聚合物的重量为基准, 优选的共聚物可含有总量为 0.2-10 重量%的溴和 TEA, 在另一个实施方式中, 总量为 0.4-7 重量%的溴和 TEA, 在另一个实施方式中为 0.6-6 重量%, 可以基本不含环卤素或在上述聚合物主链上的卤素。

[0049] 在各种实施方式中, TEA-BIMS 聚合物中 TEA- 甲基与溴甲基的摩尔比的范围可从下限为 1 : 100, 1 : 50, 1 : 20 或 1 : 10, 至上限为 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 或 1 : 4, 其中优选范围可以是任一上限与任一下限的任意组合。TEA 的比例应足以改进阻隔性, 阻隔性通常要求最小 TEA 官能团含量, 但是在高于该最小值或阈值含量的较高 TEA 比例时并不一定能提高阻隔性。高于阈值 TEA 官能团含量时, 门尼粘度可以随附加 TEA 官能团而增加, 例如, 门尼粘度增加与 TEA 官能团含量可基本呈线性比例关系。在过量 TEA 官能团含量时, 门尼粘度可能变得过高而不能进行混炼和加工高弹体, 或者可能需要使用过多含量的加工助剂来降低粘度, 例如油、树脂等。在一个实施方式中, 可采用将苯甲基溴转化为铵官能团作为一种设计空间变量, 将高弹体和 / 或使用该高弹体制备的可硫化组合物的所需门尼粘度作为目标。

[0050] 在本发明的一个实施方式中, 互聚物是以下衍生单体的共聚物:  $C_4-C_7$  异烯烃衍生单元 (异单烯烃)、对甲基苯乙烯衍生单元 (PMS)、对-(溴甲基苯乙烯) 衍生单元 (BrPMS)、和对-(三乙基铵甲基苯乙烯) 衍生单元 (TEAPMS), 其中, 以异烯烃和 PMS 的总摩尔量为基准, 互聚物中 TEAPMS 单元存在量为 0.1-1.0 摩尔%。以异烯烃和 PMS 的总摩尔量为基准, 互聚物中 BrPMS 单元存在量为 0.3-3.0 摩尔%, 在一个实施方式中, 以该聚合物总重量为基准, PMS 衍生单元存在量为 3-15 重量%, 在另一个实施方式中为 4-10 重量%。

[0051] 除了三乙胺外, 任选地, TEA-BIMS 聚合物也可以用一种胺进行官能化。可以一定比例或程度进行其他胺官能化, 以基本上获得 TEA 的粘度特性或阻隔性的优点。在实施方式中, 以 TEA 官能化单体单元的总摩尔量为基准, 其他胺官能化单体单元的含量可从下限为 0.001, 0.01 或 0.1 摩尔%至上限为 5, 2, 1 或 0.5 摩尔%, 其中, 范围可以是任一下限至任一上限。一个实施方式是包含粘土和含  $C_4-C_7$  异烯烃衍生单元的卤化高弹体的纳米复合材料; 其中高弹体中卤素的第一部分被 TEA 亲电取代, 第二部分被除 TEA 外的胺官能化基团亲电取代, 使该卤化高弹体还包含侧接到所述高弹体 E 上的胺官能化单体单元, 所述胺官能化单体单元可由以下基团描述:

[0052]

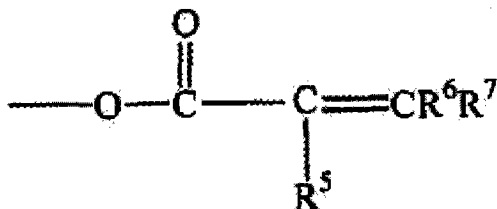


(I)

[0053] 其中, R 和  $R^1$  是相同或不同的, 是氢、 $C_1-C_7$  烷基、和伯烷基卤和仲烷基卤中的一种; 其中,  $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  是相同或不同的, 选自下组: 氢、取代或未取代的  $C_1-C_{20}$  烯基、取代或未取代的  $C_1-C_{20}$  芳基、 $C_1-C_{20}$  脂族醇、 $C_1-C_{20}$  脂族醚、 $C_1-C_{20}$  羧酸、腈、聚乙氧基 (polyethoxyl)、丙烯酸酯、和酯, 前提是  $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  不能都是乙基。

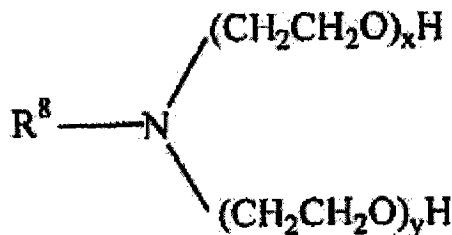
[0054] 所述丙烯酸酯可由下式描述:

[0055]



[0056] 其中,  $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  是相同或不同, 选自氢、 $C_1$ - $C_7$  烷基和  $C_1$ - $C_7$  烯基。在一个实施方式中, 聚乙氧基可通过在 BIMS 中的苯甲基溴与具有以下结构的乙氧基化胺 (或相应铵离子) 的官能化获得:

[0057]



[0058] 其中,  $R^8$  是  $C_1$ - $C_{20}$  烷基;  $x+y$  为 2-50, 例如, 2, 5, 10, 15 或 50。

[0059] 在一个实施方式中, 丙烯酸酯可通过在 BIMS 中的苯甲基溴与选自下组的化合物官能化获得: 二甲基氨基乙基丙烯酸酯、二甲基氨基甲基丙烯酸酯、 $N$ -甲基氨基-二-(2-丙醇)、 $N$ -乙基氨基-二-(2-丙醇)、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二乙基氨基丙醇、二乙基乙醇胺、二甲基氨基-1-丙醇、三丙醇胺、三乙醇胺、氨基月桂酸、甜菜碱、以及它们的组合。

[0060] 在本发明的组合物和最终用途的制品中可以存在第二橡胶或“通用橡胶”。这些橡胶可以包括但不限于: 天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、(苯乙烯-丁二烯) 共聚物橡胶 (SBR)、聚丁二烯橡胶 (BR)、(异戊二烯-丁二烯) 共聚物橡胶 (IBR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶 (SIBR)、乙烯-丙烯橡胶 (EPM)、乙烯-丙烯-二烯橡胶 (EPDM)、聚硫化物、丁腈橡胶、环氧丙烷聚合物、星形-支化丁基橡胶和卤化星形-支化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、星形-支化聚异丁烯橡胶、星形-支化溴化丁基 (异丁烯/异戊二烯共聚物) 橡胶; (异丁烯-对甲基苯乙烯) 共聚物和卤化 (异丁烯-对甲基苯乙烯) 共聚物, 例如, 异丁烯衍生单元、对甲基苯乙烯衍生单元和对-溴甲基苯乙烯衍生单元的三元共聚物, 以及它们的混合物。

[0061] 第二橡胶组分的优选实施方式可包括天然橡胶。天然橡胶由 Subramaniam 在橡胶工艺学 (RUBBER TECHNOLOGY) 179-208 (Maurice Morton, Chapman & Hall 1995) 中描述。天然橡胶的优选实施方式选自马来西亚 (Malaysian) 橡胶, 例如 SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20 和 SMR 50, 以及它们的混合物, 其中, 天然橡胶的 100°C 时的门尼粘度 (ML 1+4) 为 30-120, 更优选为 40-65。

[0062] 聚丁二烯橡胶 (BR) 是适用于本发明组合物的另一种优选的第二橡胶。聚丁二烯橡胶在 100°C (ML 1+4) 测定的门尼粘度为 35-70, 在另一个实施方式中为 40-65, 在另一个实施方式中为 45-60。这些适用于本发明的合成橡胶的一些商业例子是 NATSYN, BUDENE 1207 或 BR 1207 (固特异化学公司 (Goodyear Chemical Company))。优选的橡胶是高顺-聚丁二烯 (cis-BR)。“顺-聚丁二烯”或“高顺-聚丁二烯”表示使用 1,4-顺-聚丁二烯, 其

中顺式组分的量至少为 95%。在所述组合物中使用的高顺 - 聚丁二烯商业产品的例子是 BUDENE 1207cis-BR。

[0063] 乙烯和丙烯衍生单元的橡胶例如 EPM 和 EPDM 也适合用作第二橡胶。制备 EPDM 的合适共聚单体的例子是亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、1,4-己二烯、二环戊二烯等。这些橡胶在橡胶工艺学 (Rubber TECHNOLOGY) 260-283 (1995) 中描述。合适的乙烯 - 丙烯橡胶可以以 VISTALON™ (德克萨斯州休斯顿, 埃克森美孚化学公司) 商业购得。

[0064] 在另一个实施方式中, 第二橡胶可以是卤化丁基橡胶。卤化丁基橡胶可以是溴化丁基橡胶, 在另一个实施方式中可以是氯化丁基橡胶。卤化丁基橡胶的一般性质和加工在橡胶工艺学 (Rubber TECHNOLOGY) 311-321 (1995) 中描述。丁基橡胶、卤化丁基橡胶和星形 - 支化丁基橡胶由 Edward Kresge and H. C. Wang 在 8KIRK-OTHEMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 934-955 (John Wiley & Sons, Inc. 4th ed. 1993) 中描述。

[0065] 第二橡胶组分包括但不限于以下的至少一种或者多种: 溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、星形 - 支化聚异丁烯橡胶、星形 - 支化溴化丁基 (异丁烯 / 异戊二烯共聚物) 橡胶; 卤化 (异丁烯 - 对甲基苯乙烯) 共聚物例如异丁烯衍生单元、对甲基苯乙烯衍生单元和对 - 溴甲基苯乙烯衍生单元 (BIMS) 的三元共聚物, 和如在 US 5, 162, 445; US 4, 074, 035 和 US 4, 395, 506 的中的类似的卤代甲基化芳族互聚物; 卤化异戊二烯和卤化异丁烯共聚物、聚氯丁二烯等, 以及上述的任意混合物。在 US 4, 703, 091 和 US 4, 632, 963 中也描述了卤化橡胶组分的一些实施方式。

[0066] 在本发明的一个实施方式中, 所谓半结晶共聚物 (“SCC”) 可以作为第二“橡胶”组分存在。在 W000/69966 中描述了半结晶共聚物。一般而言, SCC 是乙烯或丙烯衍生单元和  $\alpha$ -烯烃衍生单元的共聚物, 在一个实施方式中所述  $\alpha$ -烯烃具有 4-16 个碳原子, 在另一个实施方式中, SCC 是乙烯衍生单元和  $\alpha$ -烯烃衍生单元的共聚物, 所述  $\alpha$ -烯烃具有 4-10 个碳原子, 其中, SCC 具有某种程度的结晶。在另一个实施方式中, SCC 是 1-丁烯衍生单元和另一种  $\alpha$ -烯烃衍生单元的共聚物, 其他  $\alpha$ -烯烃具有 5-16 个碳原子, 其中, SCC 也具有某种程度的结晶。SCC 也可以是乙烯和苯乙烯的共聚物。

[0067] 在一个实施方式中, 高弹体组合物的第二橡胶组分含量范围为最多 90phr, 在另一个实施方式中最多为 50phr, 在另一个实施方式中最多为 40phr, 在又一个实施方式中最多为 30phr。在另一个实施方式中, 第二橡胶的含量至少为 2phr, 在另一个实施方式中, 至少为 5phr, 在又一个实施方式中至少为 10phr。优选的实施方式可以包括任一上限和任一下限的任意组合。

[0068] 本发明的组合物还可以包含一种或多种填料组分, 例如碳酸钙、粘土、纳米粘土、云母、二氧化硅和硅酸盐、滑石、二氧化钛和炭黑。

[0069] 在一个实施方式中, 所述组合物包含可溶胀的无机粘土以形成纳米复合材料。可溶胀的层状无机粘土材料可以包括天然或合成的页硅酸盐, 特别是近晶型粘土 (smectic clay) 如蒙脱石、囊脱石、贝得石、铬岭石、锂皂石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、吗噶迪特石 (magadite)、水羟硅钠石、富镁蒙脱石等, 以及蛭石、多水高岭石、铝酸盐氧化物、水滑石等。这些层状粘土一般包含许多厚度为 8-12Å、层间距小于或等于 4Å 的紧密结合的硅酸盐薄片, 并在夹层表面含有可交换阳离子如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$  或  $\text{Mg}^{+2}$ 。

[0070] 层状粘土可以通过将粘土悬浮于水溶液中的方式剥落。较好地, 水中粘土浓度应

足够低,以使粘土颗粒之间的相互作用最小并能使粘土完全剥落。在一个实施方式中,粘土的含水浆液的粘土浓度可为 0.1-5.0 重量%;在其他实施方式中为 0.1-3.0 重量%。有机粘土可以通过使用有机剥落剂,例如,叔胺、二胺、多胺、胺盐以及季铵化合物获得。有机粘土可以以例如 CLOISITE 商品名商业获得。

[0071] 本发明的纳米复合材料中加入的粘土或剥落的粘土的量应能足以达到提高该纳米复合材料的机械性能或阻隔性,例如,拉伸强度或透氧性。在一个实施方式中,以纳米复合材料中聚合物含量为基准,纳米复合材料的粘土含量一般为 0.5-10 重量%,在另一个实施方式中,为 1-5 重量%。以相对每 100 份橡胶的份数表示,在一个实施方式中,粘土或剥落的粘土的存在量为 1-30phr,在另一个实施方式中,为 2-20phr,在另一个实施方式中为 3-10phr。

[0072] TEA-BIMS- 纳米粘土纳米复合材料一般可以使用各种方法制备,例如,溶液掺混、熔体掺混或乳液方法。例如,PCT 申请 No. PCT/US/22714 揭示熔体掺混方法;公开的申请 US 2007-0015853 揭示由橡胶溶液和粘土水性分散体的乳液制备粘土-丁基橡胶纳米复合材料的方法;2005 年 7 月 18 日提交的美国专利申请 No. 11/183,361 (W. Weng 等) 揭示制备纳米复合材料的分流法 (Split-Stream Process),公开一种通过由橡胶分流制备浓缩的纳米复合材料,并且将该浓缩物与主橡胶物流掺混来制备粘土-丁基橡胶纳米复合材料的方法。

[0073] 如本文中所示,填料可以包括形成纳米复合材料基质部分的无机颗粒,如大小在纳米范围的粘土颗粒,需要时,在纳米复合材料中还可以使用较大的粘土颗粒作为另外的填料。

[0074] 在一个实施方式中,填料可包括炭黑或者改性炭黑。优选的填料是半增强级炭黑,其含量为掺混物的 10-150phr,更优选为 30-120phr。如在橡胶工艺学 (Rubber TECHNOLOGY) 59-85 (1995) 中描述的炭黑的适用级别范围为 N110 至 N990。更优选,适用于轮胎胎面的炭黑的实施方式是 ASTM (D3037, D1510 和 D3765) 中提供的 N229, N351, N339, N220, N234 和 N110。适用于例如轮胎胎侧的炭黑的实施方式是 N330, N351, N550, N650, N660 和 N762。适用于例如轮胎内衬层的炭黑的实施方式是 N550, N650, N660, N762 和 N990。

[0075] 组合物可包含能够使官能化高弹体共聚物组分硫化以提供可硫化的组合物的硫化体系。合适的硫化体系可包括有机过氧化物、与硬脂酸锌或硬脂酸组合的氧化锌,和任选的一种或多种以下促进剂或硫化剂:Permalux (二儿茶酚硼酸盐的二-邻-甲苯基胍盐)、HVA-2 (间-亚苯基二马来酰亚胺)、Zisnet (2,4,6-三巯基-5-三嗪)、ZEDDC (二乙基二硫代氨基甲酸锌) 和其他二硫代氨基甲酸盐、Tetrone A (二(六硫化双五亚甲基秋兰姆) (dipenta-methylenethiuram hexasulfide))、Vultac-5 (烷基化苯酚二硫醚)、SP1045 (苯酚甲醛树脂)、SP1056 (溴化烷基酚甲醛树脂)、DPPD (二苯基苯二胺)、水杨酸 (邻羟基苯甲酸)、木松香 (松香酸) 和与硫组合的 TMTDS (二硫化四甲基秋兰姆)。

[0076] 本发明的组合物还可含有其他常规添加剂,如染料、颜料、抗氧化剂、热稳定剂和光稳定剂、增塑剂、油和本领域已知的其他组分。

[0077] 通过将所需组分与本发明的纳米复合材料在任何合适的混合装置例如 BANBURY 混合机、BRABENDER 混合机或优选混合机/挤出机中并在 120 至最高 300°C 的温度范围,在足以使所述组分均匀分散在聚合物内形成纳米复合材料的剪切条件下混合,进行掺混填

料、添加剂、和 / 或硫化组分。

[0078] 可以将该组合物挤出、压塑、吹塑或者注塑成为各种形状的制品,包括纤维、薄膜、工业部件如汽车部件、器具机架、消费产品、包装等。制成的制品可同时具有高冲击强度和低的透气性。特别是,本文所述的组合物能用于气密层,例如球胆,和用于汽车(包括卡车、商用车和 / 或客车)或飞机内衬层和内胎。

[0079] 因此,本发明提供以下实施方式:

[0080] A. 一种可硫化的橡胶组合物,该组合物包含高弹体;填料和硫化混合剂;所述高弹体包含  $C_4-C_7$  异烯烃衍生单元、对烷基苯乙烯衍生单元、对-(卤代烷基苯乙烯)衍生单元和对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元,该对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元具有根据上式(I)的侧接到高弹体E上的三乙基铵烷基,该式中R和R<sup>1</sup>是相同或不同的,是氢、 $C_1-C_7$  烷基、和伯和仲  $C_1-C_7$  烷基卤中的一种;

[0081] B. 实施方式A的组合物,其中,高弹体包含卤化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物,其中一部分苯甲基卤是三乙胺官能化的;

[0082] C. 实施方式A或B的组合物,其中,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为1:100至1:1;

[0083] D. 上述实施方式A-C中任一实施方式的组合物,其中,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为1:20至1:2;

[0084] E. 上述实施方式A-D中任一实施方式的组合物,其中,1-60摩尔%的甲基苯乙烯基团是卤化或三乙胺-官能化的;

[0085] F. 上述实施方式A-E中任一实施方式的组合物,其中,高弹体包含0.1-3摩尔%卤代甲基苯乙烯和0.05-1摩尔%三乙基铵甲基苯乙烯;

[0086] G. 上述实施方式A-F中任一实施方式的组合物,其中,对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元的存在量为高弹体的0.01-0.5重量%;

[0087] H. 上述实施方式A-G中任一实施方式的组合物,其中,所述填料选自:炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀的二氧化硅、粘土、纳米粘土、以及它们的混合物;

[0088] I. 上述实施方式A-H中任一实施方式的组合物,其中,所述填料是剥落的纳米粘土;

[0089] J. 上述实施方式A-I中任一实施方式的组合物,其中,高弹体的门尼粘度(ML 1+8, 125°C)为30-120;

[0090] K. 一种高弹体,包含  $C_4-C_7$  异烯烃衍生单元、对烷基苯乙烯衍生单元、对-(卤代烷基苯乙烯)衍生单元和对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元,该对-(三乙基铵烷基苯乙烯)衍生单元具有按照上述式(I)的侧接到高弹体E上的三乙基铵烷基,该式中R和R<sup>1</sup>是相同或不同的,是氢、 $C_1-C_7$  烷基、伯和仲  $C_1-C_7$  烷基卤中的一种,高弹体的门尼粘度(ML 1+8, 125°C)为30-120;

[0091] L. 实施方式K的高弹体,其中,高弹体包含卤化(异丁烯-对甲基苯乙烯)共聚物,其中一部分苯甲基卤基团是三乙胺-官能化的;

[0092] M. 实施方式K或L的高弹体,其中,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为1:100至1:1;

[0093] N. 上述实施方式K-M中任一实施方式的组合物,其中,高弹体包含的三乙胺官能

团与苯甲基卤的摩尔比为 1 : 20 至 1 : 2 ;

[0094] O. 上述实施方式 K-N 中任一实施方式的高弹体,其中,1-60 摩尔%的甲基苯乙烯基团是卤化或三乙胺 - 官能化的 ;

[0095] P. 上述实施方式 K-O 中任一实施方式的高弹体,其中,高弹体包含 0.1-3 摩尔%卤代甲基苯乙烯和 0.05-1 摩尔%三乙基铵甲基苯乙烯 ;

[0096] Q. 上述实施方式 K-P 中任一实施方式的高弹体,其中,对 -(三乙基铵烷基苯乙烯) 衍生单元的存在量为高弹体的 0.01-0.5 重量% ;

[0097] R. 一种制品,在该制品的气密层中包含上述实施方式 K-Q 中任一实施方式的高弹体 ;

[0098] S. 一种轮胎内衬层,包含上述实施方式 A-J 中任一实施方式的硫化橡胶组合物 ;

[0099] T. 一种制备高弹体制品的方法,该方法包括 : (1) 熔融加工部分离聚、部分卤化高弹体、填料和硫化混合剂的混合物 ; (2) 将熔融加工的混合物形成生坯制品 ; 和 (3) 将形成的制品硫化,其中,所述高弹体包含 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 异烯烃衍生单元、对烷基苯乙烯衍生单元、对 -(卤代烷基苯乙烯) 衍生单元和对 -(三烷基铵烷基苯乙烯) 衍生单元,该对 -(三烷基铵烷基苯乙烯) 衍生单元具有按照上述式 (I) 的侧接到高弹体 E 上的三乙基氨基烷基,该式中 R 和 R<sup>1</sup> 是相同或不同的,是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基、伯和仲 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基卤中的一种,高弹体门尼粘度 (ML 1+8, 125°C) 为 30-120 ;

[0100] U. 实施方式 T 的方法,其中,高弹体包含卤化 (异丁烯 - 对甲基苯乙烯) 共聚物,其中一部分苯甲基卤是三乙胺 - 官能化的 ;

[0101] V. 实施方式 T 或 U 的方法,其中,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为 1 : 100 至 1 : 1 ;

[0102] W. 上述实施方式 T-V 中任一实施方式的方法,其中,高弹体包含的三乙胺官能团与苯甲基卤的摩尔比为 1 : 20 至 1 : 2 ;

[0103] X. 上述实施方式 T-W 中任一实施方式的方法,其中,1-60 摩尔%的甲基苯乙烯基团是卤化或三乙胺 - 官能化的 ;

[0104] Y. 上述实施方式 T-X 中任一实施方式的方法,其中,高弹体包含 0.5-20 重量%甲基苯乙烯 ;

[0105] Z. 上述实施方式 T-Y 中任一实施方式的方法,其中,高弹体包含 0.1-3 摩尔%卤代甲基苯乙烯和 0.05-1 摩尔%三乙基铵甲基苯乙烯 ;

[0106] AA. 上述实施方式 T-Z 中任一实施方式的方法,其中,高弹体还包含多烯烃衍生单元、卤化多烯烃衍生单元,或者它们的组合 ;

[0107] BB. 上述实施方式 T-AA 中任一实施方式的方法,其中,熔体加工中的混合物进一步包含选自下组的第二橡胶 : 天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚异戊二烯橡胶、(苯乙烯 - 丁二烯) 共聚物橡胶、(异戊二烯 - 丁二烯) 共聚物橡胶、苯乙烯 - 异戊二烯 - 丁二烯橡胶、乙烯 - 丙烯橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、卤化异戊二烯共聚物、卤化异丁烯共聚物、聚氯丁二烯、星形 - 支化聚异丁烯橡胶、星形 - 支化溴化丁基橡胶、(异丁烯 - 异戊二烯) 共聚物橡胶、(异丁烯 - 对甲基苯乙烯) 共聚物、卤化 (异丁烯 - 对甲基苯乙烯) 共聚物,以及它们的混合物 ;

- [0108] CC. 上述实施方式 T-BB 中任一实施方式的方法, 其中, 对-(三乙基铵烷基苯乙烯) 衍生单元存在量为高弹体的 0.01-0.5 重量% ;
- [0109] DD. 上述实施方式 T-CC 中任一实施方式的方法, 其中, 填料选自炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀的二氧化硅、粘土、纳米粘土, 以及它们的混合物 ;
- [0110] EE. 上述实施方式 T-DD 中任一实施方式的方法, 其中, 填料包括纳米粘土 ;
- [0111] FF. 实施方式 EE 的方法, 其中, 纳米粘土是剥落的 ;
- [0112] GG. 实施方式 FF 的方法, 其中, 纳米粘土用选自下组的剥落剂进行剥落: 脂族、芳族和芳脂族的胺、磷、硫化物的铵离子、烷基胺、烷基铵离子 (伯、仲、叔和季铵离子)、磷或硫的衍生物以及它们的混合物 ;
- [0113] HH. 上述实施方式 EE-GG 中任一实施方式的方法, 其中, 包含 1-100phr 纳米粘土 ;
- [0114] II. 上述实施方式 T-HH 中任一实施方式的方法, 其中, 硫化剂包括锌、硬脂酸锌、脂肪酸、硫, 或它们的混合物 ;
- [0115] JJ. 实施方式 T-II 中任一实施方式的方法, 其中, 制品包括内胎 ;
- [0116] KK. 上述实施方式 T-JJ 中任一实施方式的方法, 其中, 所述制品包括轮胎, 其中, 生坯制品包括由所述高弹体混合物形成的轮胎内衬层 ;
- [0117] LL. 上述实施方式 T-KK 中任一实施方式的方法, 其中, 包括调节高弹体中对-(三乙基铵烷基苯乙烯) 的总含量, 以控制混合物在熔融加工中的粘度。

## 实施例

[0118] 以下非限制性实施例说明本发明。

[0119] 实施例 1 (比较-100-TEA-BIMS) :

[0120] 在 1 升反应器中将 50 克 EXXPRO™ 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物 (BIMS) (MDX 03-1 : 10 重量% 对甲基苯乙烯 (PMS), 0.85 摩尔% BrPMS, Mooney 31.5) 溶解于 500 毫升甲苯中。将三乙胺 (TEA) (4.38 克) 溶解于 150 毫升异丙醇中并将其加入该反应器。将反应混合物加热至 85-86°C 并回流 6 小时。通过在该聚合物胶粘剂中加入 1000 毫升异丙醇沉淀产物。在 80°C 真空烘箱中干燥 16 小时后, 沉淀物的 <sup>1</sup>H NMR 分析显示在制成的官能聚合物 (100-TEA-BIMS) 中苯甲基溴完全或者基本上 100% 转化为铵官能团。

[0121] 实施例 2 (36-TEA-BIMS) :

[0122] 在 2 升反应器中将 100 克 EXXPRO™ BIMS 聚合物 (MDX 03-1 : 10 重量% PMS, 0.85 摩尔% BrPMS, Mooney 31.5) 750 毫升甲苯。将 TEA (1.46 克) 溶解于 150 毫升异丙醇并将其加入该反应器。将反应混合物加热至 85-86°C 并回流 6 小时。通过在该聚合物胶粘剂中加入 1000 毫升异丙醇沉淀产物。在 80°C 真空烘箱中干燥 16 小时后, 沉淀物的 <sup>1</sup>H NMR 分析显示在制成的官能聚合物 (36-TEA-BIMS) 中 36.5% 苯甲基溴转化为铵。

[0123] 实施例 3 (21-TEA-BIMS) :

[0124] 在 2 升反应器中将 100 克 EXXPRO™ BIMS 聚合物 (MDX 03-1 : 10 重量% of PMS, 0.85 摩尔% BrPMS, Mooney 31.5) 溶解于 750 毫升甲苯中。将 TEA (0.73 克) 溶解于 150 毫升异丙醇并将其加入该反应器。反应混合物加热至 85-86°C 并回流 6 小时。通过在该聚合物胶粘剂中加入 1000 毫升异丙醇沉淀产物。在 80°C 真空烘箱中干燥 16 小时后, 沉淀物的 <sup>1</sup>H NMR 分析显示制成的官能聚合物 (21-TEA-BIMS) 中 21.2% 苯甲基溴转化为铵。

[0125] 实施例 4(9-TEA-BIMS)：

[0126] 在 2 升反应器中将 100 克 EXXPRO™ BIMS 聚合物 (MDX 03-1 : 10 重量% of PMS, 0.85 摩尔% BrPMS, Mooney 31.5) 溶解于 750 毫升甲苯。将 TEA(0.37 克) 溶解于 150 毫升异丙醇并将其加入该反应器。反应混合物加热至 85-86°C 并回流 6 小时。通过在该聚合物胶粘剂中加入 1000 毫升异丙醇沉淀产物。在 80°C 真空烘箱中干燥 16 小时后, 沉淀物的 <sup>1</sup>H NMR 分析显示在制成的官能聚合物 (9-TEA-BIMS) 中 9.4% 苯甲基溴转化为铵官能团。

[0127] 实施例 5(6-TEA-BIMS)：

[0128] 在 2 升反应器中, 将 100 克 EXXPRO™ BIMS 聚合物 (10 重量% PMS, 0.85 摩尔% BrPMS, Mooney 31.5) 溶解于 750 毫升甲苯。将三乙胺 (0.18 克) 溶解于 150 毫升异丙醇并将其加入该反应器。反应混合物加热至 85-86°C 并回流 6 小时。通过在该聚合物胶粘剂中加入 1000 毫升异丙醇沉淀产物。在 80°C 真空烘箱中干燥 16 小时后, 沉淀物的 <sup>1</sup>H NMR 分析显示在制成的官能聚合物 (6-TEA-BIMS) 中 5.9% 苯甲基溴转化为铵。

[0129] 实施例 6- 门尼粘度测定：

[0130] 按照 ASTM 1646 方法, 测定实施例 1-5 中官能聚合物的门尼粘度 (ML 1+8, 125°C)。结果示于表 1。

[0131] 表 1. TEA-BIMS 聚合物粘度

[0132]

聚合物	BrPMS 转化率 (%)	门尼粘度 (ML 1+8, 125°C)
EXXPRO BIMS	0	31.5
6-TEA-BIMS	5.9	38.5
9-TEA-BIMS	9.4	49.9
21-TEA-BIMS	21.2	88.2
36-TEA-BIMS	36.5	111.8
100-TEA-BIMS	100	ND

[0133] ND = 未测定。

[0134] 示于图 1 的上述列表的结果表明 TEA 官能化程度 (BrPMS 转化率) 与门尼粘度之间基本为线性关系, 可用于获得达到混炼目的的目标的有效分子量。与此比较的是, 图 1 还显示用二甲基乙醇胺官能化的 BIMS 具有两个较小甲基取代来自 TEA 的乙基, 其门尼粘度随官能团含量快速增大, 使聚合物的加工性很难控制。

[0135] 实施例 7-MOCON 渗透性测定：

[0136] 官能 TEA-BIMS 聚合物与炭黑和硫化剂按照以下比例混合：

[0137] 表 2. 用于渗透性的高弹体配方

[0138]

名称	材料 / 来源	PHR
TEA-BIMS	实施例 2-5	100
N660	炭黑,卡博特公司 (Cabot Corp.) (Billerica, MA)	60
硬脂酸	C. K. 怀特科公司 (C. K. Witco Corp.) (Taft, LA)	1
Kadox 911	ZnO, C. P. H. 公司 (C. P. Hall) (Chicago, IL)	1
MBTS	二硫化 2- 巯基苯并噻唑, R. T. 凡德比特公司 (R. T. Vanderbilt) (Norwalk, CT) 或弹性体化学公司 (Elastochem) (Chardon, OH)	1

[0139] 将 TEA-BIMS 聚合物加入在 130-145°C 的 BRABENDER 混合机中,与炭黑 (N660) 混合 7 分钟。该混合物再与硫化混合剂 (硬脂酸, Kadox 911 和 MBTS) 于 40°C 和 40rpm 条件下混合 3 分钟。将制得的橡胶混炼胶混炼,模压并于 170°C 硫化。所有试样在缓慢冷却条件下进行模压,提供无缺陷垫。对橡胶样品使用压制和平板硫化机。模压垫的典型厚度约为 0.38 毫米 (15 密耳)。使用 Arbor 压机,从模压垫上冲切出直径 5 厘米 (2 英寸) 圆盘用于渗透性测试。这些圆盘在 60°C 的真空烘箱中调节过夜,然后进行测定。测试圆盘,使用的 MOCON OX-TRAN 2/61 渗透性测试仪于 40°C,在圆盘的一侧施加 0.07MPa (g) (10psig) 氮气,在另一侧施加 0.07MPa (g) (10psig) 氧气,进行透氧性测试。记录氧气透过圆盘所需的时间,或者在氮气侧氧气浓度达到恒定值所需的时间,用时间值确定透氧性。采用同样的方法制备两个样品,表 3 列出各样品的渗透速率结果。

[0140] 表 3. TEA-BIMS/ 炭黑配方的渗透性

[0141]

高弹体配方	渗透速率 (毫米·厘米 <sup>3</sup> /米 <sup>2</sup> ·天,40°C)	渗透速率 (毫米·厘米 <sup>3</sup> /米 <sup>2</sup> ·天,40°C)
36-TEA-BIMS (实施例 2)	108.36	104.46
21-TEA-BIMS (实施例 3)	107.63	110.64
9-TEA-BIMS (实施例 4)	107.80	106.08
6-TEA-BIMS (实施例 5)	108.31	106.00

[0142] 这些结果表明用如炭黑的填料配制的 TEA-BIMS 高弹体在 TEA 官能团测试,6-36%

BrPMS 转化率的范围中,其透氧性是低的。透氧性看来基本上与 TEA 官能团的比例无关。

[0143] 实施例 8(在内衬层配方中的 19-TEA-BIMS) :

[0144] 在 2 升反应器中将 150 克 EXXPRO™ BIMS 聚合物 (10 重量% of PMS, 0.85 摩尔% BrPMS, Mooney 31.5) 溶解于 1200 毫升甲苯。将 TEA (1.31 克) 溶解于 200 毫升异丙醇并将其加入该反应器。反应混合物加热至 85-86°C 并回流 6 小时。通过在该聚合物胶粘剂中加入 1000 毫升异丙醇沉淀产物。在 80°C 真空烘箱中干燥 16 小时后,沉淀物的 <sup>1</sup>H NMR 分析显示在制成的官能聚合物 (19-TEA-BIMS) 中 18.8% 苯甲基溴转化为铵官能团。

[0145] 19-TEA-BIMS 和未改性 BIMS 高弹体与炭黑在有有机粘土和无有机粘土的条件下按照表 4 的配方进行配制。

[0146] 表 4. 用于性能测试的纳米复合材料 / 高弹体配方

[0147]

名称	材料 / 来源	PHR
EXXPRO BIMS	10 重量% PMS, 0.85 摩尔% BrPMS, Mooney 31.5 ;	100.0
19-TEA-BIMS	实施例 8	
N772	炭黑, 赛德瑞卡德逊碳公司 (Sid Richardson Carbon Co.) 或另一供应商	51.0
CLOISITE 20A	用二甲基 - 二氢化牛油氯化铵改性的蒙脱石, 南方粘土产品公司 (Southern Clay Products, Inc.)	7.8
增粘剂	酚类增粘剂树脂, SI 集团 (SI Group, HRJ-2765) 或另一供应商	2.5
硬脂酸	C. K. 怀特科公司 (C. K. Witco Corp.) 或另一供应商	1.5
硫化剂	硫, ZnO 和促进剂	4.2

[0148] 将 BIMS 或 TEA-BTMS 聚合物加入 BANBURY 混合机中, 在 60°C, 用 40RPM 转子转速预塑炼 30 秒。然后, 转子转速提高到 60RPM, 加入炭黑 (N772) 和有机粘土 (CLOISTTE 20A)。于 100°C 加入增粘剂树脂和硬脂酸, 继续混合直到温度达到 145°C。将该混合物置于冷开炼机中, 该开炼机中加入了硫化剂。将用于渗透性测试的样品进一步压延至 1.0 毫米厚度, 然后模压并于 150°C 硫化。如上所述于 40°C 在 MOCON 2/61 上测量透氧速率 (渗透性), 并测试样品的 10% 和 100% 模量, 以及断裂伸长。结果示于表 5。

[0149] 按照 ASTM D412, 在 ASTM C 测试片上, 于 23°C 测量在 10% 和 100% 伸长时的伸长的模量 (Moduli)。这些测量值是实际的正割模量, 也就是说该正割模量可根据在指定伸长

下测试片的实际横截面积计算。

[0150] 按断裂伸长(%)测量伸长性质,按照 ASTM D412,在 ASTM C 测试片上于 23℃ 进行测量。

[0151] 表 5. 有纳米粘土和无纳米粘土的 19-TEA-BIMS/BIMS 配方的渗透性和性质

[0152]

组分或性质	BIMS 高弹体	19-TEA-BIMS 高弹体	BIMS 纳米复合材 料	19-TEA-BIMS 纳米复合材 料
BIMS, phr	100		100	
19-TEA-BIMS, phr		100		100
有机粘土, phr			7.8	7.8
门尼粘度 (ML 1+4, 100℃)	82	84	45	77
10%下模量 (23℃), MPa	2.9	2.6	3.7	4.0
100%下模量 (23℃), MPa	1.37	1.16	1.40	1.72
断裂伸长 (23℃), %	558	670	611	593
渗透速率(40℃) 毫米·厘米 <sup>3</sup> /米 <sup>2</sup> ·天	125	108	105	79
渗透性变化, %	-	-13.6	-16.0	-36.8

[0153] 如表 5 所示,在内衬层配方中,与未改性的 BIMS 相比,不含有机粘土的配方中 TEA 官能聚合物 19-TEA-BIMS 得到 13.6% 渗透性改进(降低)。另外,当 19-TEA-BIMS 与 CLOISITE 20A 有机粘土一起使用时,纳米复合材料使渗透性进一步降低。惊奇的是,未硫化的加工性和硫化的物理性质都适合于轮胎内衬层。

[0154] 使用 Scintag XDS-2000  $\theta - \theta$  衍射系统,在室温进行 X-射线衍射也可以检测该纳米复合材料,所述衍射系统具有密封的 Cu X-射线管和锗检测器。该辐射是具有在 40mA 和 50kV 下产生的 Cu-K 辐射的 Cu K $\alpha$ -1 (1.54056 Å)。在以下条件下获得衍射谱图:在 2° -10° 的 2 $\theta$  范围步长为 0.02°,每一角位计数时间为 3 秒。

[0155] 图 2 比较 BIMS/CLOISITE 20A 纳米复合材料与具有 19-TEA-BIMS 的纳米复合材料的 X-射线衍射谱图。一般而言,峰强度下降表明粘土颗粒的取向更无规或分散。19-TEA-BIMS 纳米复合材料具有提高的 d-间距,即在粘土片之间间距更大,表明在

TEA-BIMS 纳米复合材料中插入和 / 或剥落的程度更高。

[0156] 类似地,图 3 和图 4 分别是 19-TEA-BIMS 纳米复合材料和 BIMS 纳米复合材料的透射电子显微镜 (TEM) 图像。19-TEA-BIMS 纳米复合材料的 TEM 图像 (图 3) 显示粘土剥落的程度高,而 BIMS 纳米复合材料的 TEM 图像 (图 4) 显示未分离的粘土片的类晶团聚体大。

[0157] 本发明最终的纳米复合材料实施方式能用作气密层,例如用于制备汽车用的内衬层。特别是,纳米复合材料能用于如卡车轮胎、公共汽车轮胎、客车轮胎、摩托车轮胎等制品的内衬层和内胎。

[0158] 虽然针对具体实施方式描述和说明了本发明,但是,本领域普通技术人员应理解该发明本身可提供本文中未说明的许多不同变化。为此,对于确定本发明的真正范围来说,应仅参照所附权利要求书。

[0159] 对于允许结合的所有权限,所有优先权文件通过参考完全结合于本文中。此外,对于允许结合的所有权限,在本文列出的所有文献包括测试方法,通过参考完全结合于本文。

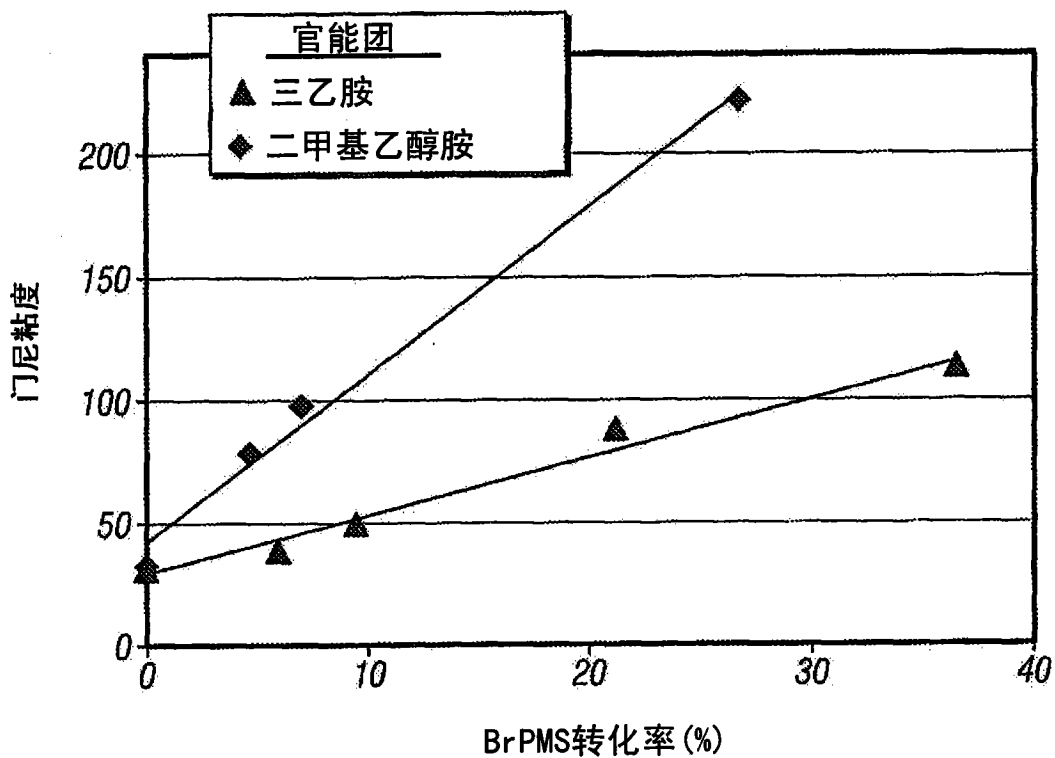


图 1

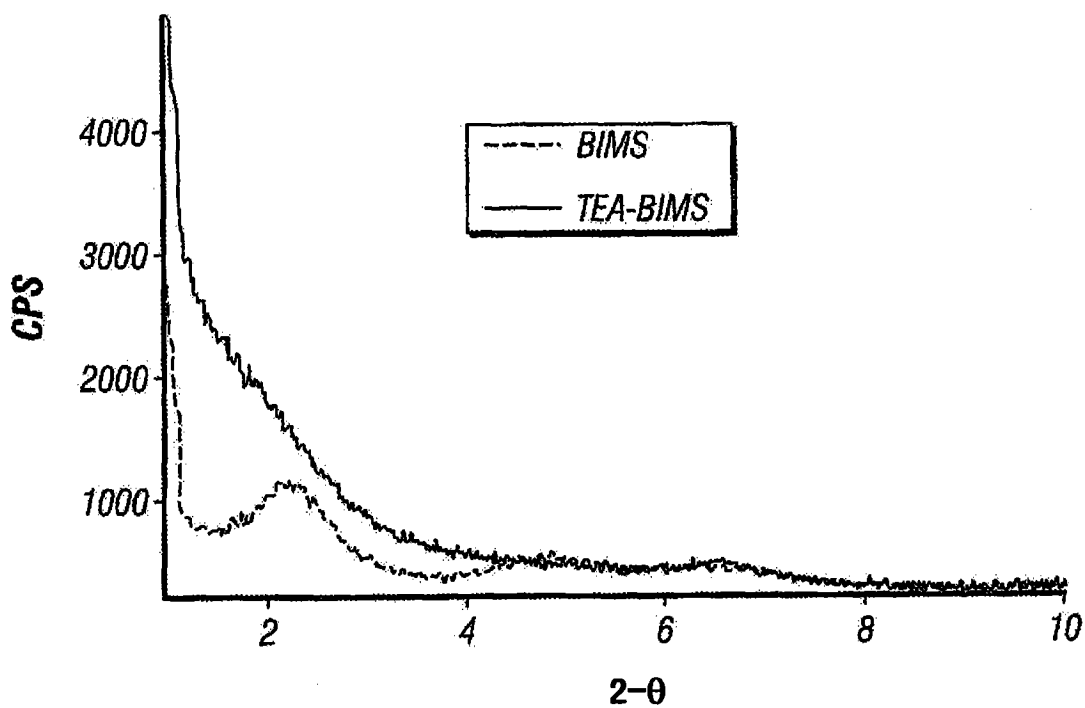


图 2

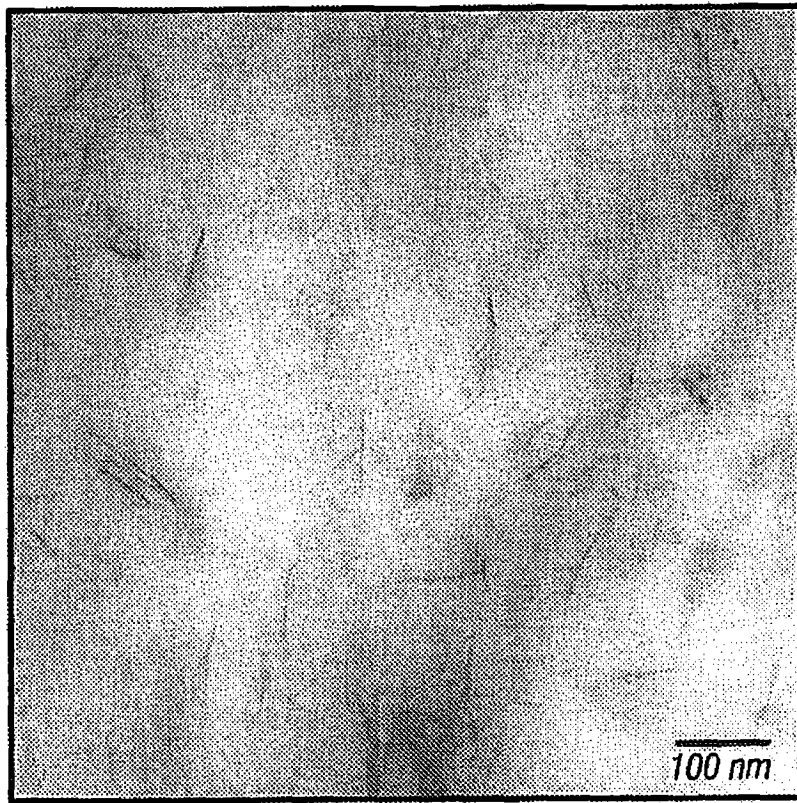


图 3

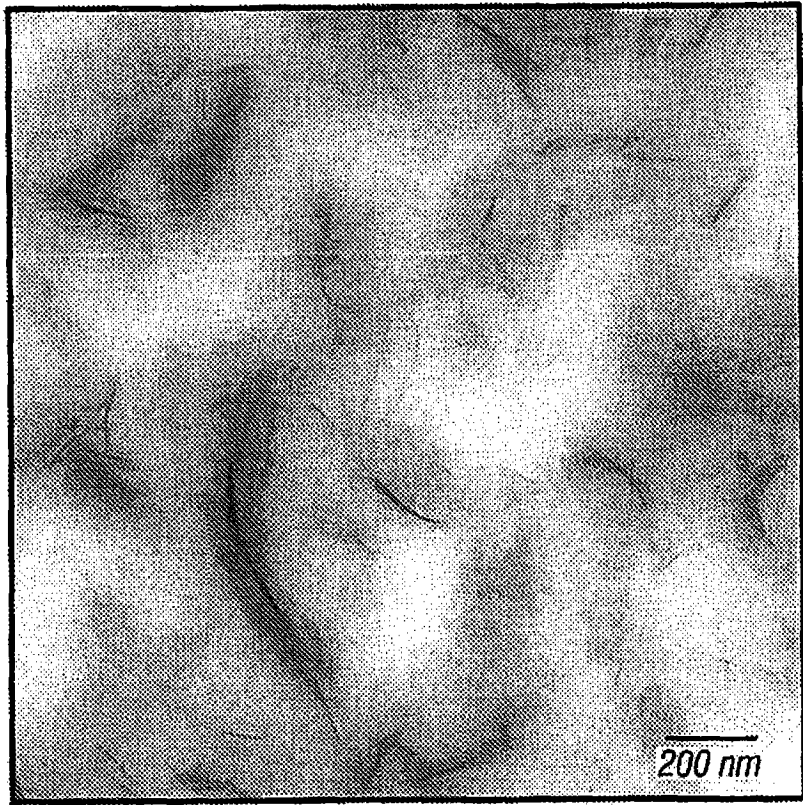


图 4