

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/22

C08J 3/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01143543.7

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1207338C

[22] 申请日 2001.12.12 [21] 申请号 01143543.7

[30] 优先权

[32] 2000.12.12 [33] EP [31] 00126551.1

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 G·朗斯泰因 M·博宁波尔

A·苏姆纳 M·维赫尔斯特

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 用于内衬层的混炼胶

[57] 摘要

本发明的目的是提供用于轮胎内衬层的混炼胶, 和特别提供用于无内胎轮胎的内衬层的混炼胶, 特征在于该混炼胶包括低凝胶、高分子量的异烯烃-多烯烃共聚物, 尤其是低凝胶、高分子量的丁基橡胶, 或从异丁烯、异戊二烯和任选的其它单体合成的低凝胶、高分子量的异烯烃-多烯烃共聚物, 其具有大于 2.5mol% 的多烯烃含量、大于 240kg/mol 的分子量 Mw 和小于 1.2wt% 的凝胶含量, 和/或卤化、低凝胶、高分子量的异烯烃-多烯烃共聚物, 尤其是卤化、低凝胶、高分子量的丁基橡胶, 或从异丁烯、异戊二烯和任选的其它单体合成的卤化、低凝胶、高分子量异烯烃-多烯烃共聚物, 其具有大于 2.5mol% 的多烯烃含量、大于 240kg/mol 的分子量 Mw 和小于 1.2wt% 的凝胶含量 制备混炼胶的方法, 和包括该混炼胶的轮胎内衬层。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 用于轮胎内衬层的混炼胶, 特征在于所述混炼胶包含具有大于
2.5 mol%异戊二烯含量、大于240 kg/mol的分子量Mw和小于1.2 wt%
5 的凝胶含量的低凝胶、高分子量的异丁烯/异戊二烯与任选的其它单体
合成的共聚物, 或具有大于2.5 mol%的异戊二烯含量、大于240 kg/mol
的分子量Mw、小于1.2 wt%的凝胶含量, 4 - 30wt%溴含量或2 - 15 wt%
氯含量的卤化、低凝胶、高分子量的异丁烯/异戊二烯与任选的其它单
体合成的共聚物, 或所述非卤化的和卤化的异烯烃共聚物的共混物。
- 10 2. 根据权利要求1的混炼胶, 特征在于所述混炼胶进一步包括从
天然橡胶、聚丁二烯、丁二烯/丙烯酸-C₁-C₄-烷基酯-共聚物、氯丁橡
胶、聚异戊二烯、苯乙烯含量为1 - 60wt%的苯乙烯/丁二烯共聚物、丙
烯腈含量为5 - 60wt%的丁二烯/丙烯腈共聚物、部分或完全氢化的丁二
烯/丙烯腈共聚物、乙烯/丙烯/二烯烃-共聚物、含氟聚合物或氟橡胶
15 和它们的混合物中选择的橡胶。
3. 根据权利要求1或2的混炼胶, 特征在于所述混炼胶进一步包括
从炭黑、矿物填料和它们的混合物中选择的填料。
4. 根据权利要求1或2的混炼胶, 特征在于所述混炼胶进一步包括
香豆酮树脂和/或硫化剂。
- 20 5. 根据权利要求1或2的混炼胶, 特征在于所述混炼胶仅仅包括不
含亚硝胺的交联剂。
6. 制备根据权利要求1 - 5中任何一项的混炼胶的方法, 特征在于
具有大于2.5 mol%的异戊二烯含量、大于240 kg/mol的分子量Mw和小
于1.2 wt%的凝胶含量的低凝胶、高分子量的异丁烯/异戊二烯与任选
25 的其它单体合成的共聚物或具有大于2.5 mol%的异戊二烯含量、大于
240 kg/mol的分子量Mw和小于1.2 wt%的凝胶含量的卤化、低凝胶、
高分子量的异丁烯/异戊二烯与任选的其它单体合成的共聚物或所述
非卤化和卤化的异丁烯/异戊二烯共聚物的混合物与从橡胶、填料、硫
化剂、香豆酮树脂、添加剂中选择的一种或多种化合物混合。
- 30 7. 根据权利要求6的方法, 特征在于所述具有大于2.5 mol%的异
戊二烯含量、大于240 kg/mol的分子量Mw和小于1.2 wt%的凝胶含量
的低凝胶、高分子量的异丁烯/异戊二烯与任选的其它单体合成的共聚

物, 或具有大于2.5 mol%的异戊二烯含量、大于240 kg/mol的分子量Mw和小于1.2 wt%的凝胶含量, 4 - 30 wt%溴含量或2 - 15 wt%氯含量的卤化、低凝胶、高分子量的异丁烯/异戊二烯与任选的其它单体合成的共聚物, 或所述非卤化的和卤化的异丁烯/异戊二烯共聚物的混合

5 物是在包括以下步骤的方法中生产的:

a) 在催化剂和有机硝基化合物存在下聚合异丁烯、异戊二烯和任选的其它单体; 以及在卤化的异丁烯/异戊二烯共聚物的情况下,

b) 让所获得的共聚物在卤化条件下与至少一种卤化剂接触。

8. 根据权利要求7的方法, 其中所述有机硝基化合物具有通式
10 (I):



其中R表示基团H、C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₈环烷基或C₆-C₂₄环芳基。

9. 根据权利要求7或8的方法, 其中有机硝基化合物在反应介质中的浓度是在1至1000 ppm范围内。

15 10. 根据权利要求7或8的方法, 其中所述催化剂/引发剂选自钒化合物、锆卤化物、铪卤化物、它们当中的两种或三种的混合物, 和它们当中的一种、两种或三种与AlCl₃以及AlCl₃可衍生的催化剂体系、氯化二乙基铝、氯化乙基铝、四氯化钛、四氯化锡、三氟化硼、三氟化硼或甲基铝氧烷的混合物。

20 11. 包括根据权利要求1 - 5中任何一项的混炼胶的轮胎内衬层。

用于内衬层的混炼胶

技术领域

- 5 本发明涉及用于内衬层的混炼胶，和特别地，涉及用于无内胎轮胎的内衬层的混炼胶。

背景技术

- 10 众所周知的是，通常有两种类型的轮胎结构来保持含气轮胎的内压，即由轮胎和与轮胎构成整体的内胎组成的结构，和其中轮胎本身用作空气的容器的无内胎结构。

不必说，内胎的作用是防止漏气，因此不仅在内胎和气阀的接合部需要气密性，而且内胎本身的壁的透气性(相反地，气密性)是一个重要因素。

- 15 气体渗透性是所使用聚合物的固有性能。具体地说，没有任何聚合物优于丁基橡胶(异丁烯-异戊二烯橡胶，IIR)。甚至现在，通常使用IIR作为主要组分生产内胎。

- 20 “内衬层”是粘附于轮胎的内表面的材料，从而保持气密性和代替内胎。在早期阶段中，天然橡胶和SBR用作内衬层，但是当长时间使用时，透过内衬层的空气也会透过胎体和据此发生了与耐久性有关的各种问题。

- 然而，众所周知的是，很难将良好气密性的丁基橡胶粘附于天然橡胶和类似物上，因此，丁基橡胶不易用作内衬层。为了克服该问题，曾经使用了改性的丁基橡胶，即，卤化丁基橡胶。这一聚合物具有基本上类似于丁基橡胶的透气性，而且，能够粘附于天然橡胶和SBR上。所以，该卤化丁基橡胶是用作无内胎轮胎的内衬层的最佳材料。

由于内压的保持对用作客车轮胎、卡车轮胎和公共气车轮胎和自行车胎的含气轮胎是非常重要的，包含卤化丁基橡胶作为主要组分的混炼胶一般是作为内衬层设置在轮胎的内部，以便保持内压。

- 30 丁基橡胶是异烯烃和作为共聚用单体的一种或多种多烯烃的共聚物。商购的丁基橡胶包括主要部分的异烯烃和少量，不超过2.5 wt%的多烯烃。优选的异烯烃是异丁烯。

合适的多烯烃包括异戊二烯、丁二烯、二甲基丁二烯、1,3-戊二烯等,其中异戊二烯是优选的。

卤化丁基橡胶是具有Cl和/或Br基团的丁基橡胶。

丁基橡胶通常是通过使用氯代甲烷作为介质和弗瑞德-克来福特(Friedel-Crafts)催化剂作为聚合引发剂在淤浆方法中制备的。氯代甲烷提供的优点是, AlCl_3 , 一种不太昂贵的弗瑞德-克来福特催化剂, 与异丁烯和异戊二烯共聚用单体一样, 可溶于其中。另外, 该丁基橡胶聚合物不溶于氯代甲烷中和作为微粒从溶液中沉淀出来。该聚合通常是在约 -90°C 至 -100°C 的温度下进行的。参见US专利
5 (Friedel-Crafts) 催化剂作为聚合引发剂在淤浆方法中制备的。氯代甲烷提供的优点是, AlCl_3 , 一种不太昂贵的弗瑞德-克来福特催化剂, 与异丁烯和异戊二烯共聚用单体一样, 可溶于其中。另外, 该丁基橡胶聚合物不溶于氯代甲烷中和作为微粒从溶液中沉淀出来。该聚合通常是在约 -90°C 至 -100°C 的温度下进行的。参见US专利
10 No. 2, 356, 128和乌氏工业化学大全(Ullmanns Encyclopedia of industrial Chemistry), 23卷, 1993年, 288-295页。

需要低的聚合温度, 为的是获得足够高的分子量以便用于橡胶应用中。

然而, 更高的不饱和度将是与在轮胎中存在的其它高度不饱和的二烯烃橡胶(BR、NR或SBR)进行更高效交联所需要的, 因此改进在内衬层组合物中的卤化或非卤化共聚物的性能。
15 二烯烃橡胶(BR、NR或SBR)进行更高效交联所需要的, 因此改进在内衬层组合物中的卤化或非卤化共聚物的性能。

提高反应温度或增加在单体原料中异戊二烯的量将导致更差的聚合物性能, 尤其具有低分子量。多烯烃类共聚用单体的分子量压制效应原则上可通过更低的反应温度来抵消。然而, 对于副反应来说, 它将在更大程度上导致凝胶化。在 -120°C 左右的反应温度下的凝胶化以及减少凝胶化的可供选择的方案已经有人描述过了(参见W. A. Thaler, D. J. Buckley Sr., 橡胶分会(Meeting of the Rubber Division), ACS, Cleveland, Ohio, 1975年 5月6-9日, 出版: 橡胶化学与工艺(Rubber Chemistry & Technology) 49, 960 -
20 966(1976))。用于此目的的辅助溶剂如 CS_2 不仅难以处理, 而且必须在较高浓度下使用, 这会干扰在内衬层中的最终丁基橡胶的性能。
25 966(1976))。用于此目的的辅助溶剂如 CS_2 不仅难以处理, 而且必须在较高浓度下使用, 这会干扰在内衬层中的最终丁基橡胶的性能。

从EP-A1- 818 476中已知在较低温度和在稍高于常规浓度(在原料中大约2mol%)的异戊二烯浓度下使用钒引发剂体系, 但是与在 -120°C 下、在 $>2.5 \text{ mol}\%$ 的异戊二烯浓度下的 AlCl_3 催化共聚合反应一样, 将会甚至在 -70°C 的温度下导致凝胶化。
30 将会甚至在 -70°C 的温度下导致凝胶化。

卤化的丁基橡胶是在现有技术中为大家所熟知的, 并具有突出的性能, 如耐油和抗臭氧性能和对空气有改进的不渗透性。商购的卤

化丁基橡胶是异丁烯和多至大约2.5wt%的异戊二烯的卤化共聚物。由于更高量的异戊二烯会导致凝胶化和/或太低分子量的常规丁基橡胶是卤化丁基橡胶的起始原料，具有大于2.5 mol%的共聚用单体含量、大于240 kg/mol的分子量 M_w 和低于1.2 wt%的凝胶含量的无凝胶、

5 卤化丁基橡胶还是未知的。

发明内容

本发明的目的是提供用于内衬层的混炼胶，和特别是提供用于无内胎轮胎的内衬层的混炼胶，特征在于所述混炼胶包括低凝胶、高分子量的异烯烃-多烯烃共聚物，尤其是低凝胶、高分子量的丁基橡胶，

10 或从异丁烯、异戊二烯和任选的其它单体合成的低凝胶、高分子量的异烯烃-多烯烃共聚物，它们具有大于2.5 mol%的多烯烃含量、大于240 kg/mol的分子量 M_w 和小于1.2wt%的凝胶含量，或包括卤化、低凝胶、高分子量的异烯烃-多烯烃共聚物，尤其是卤化、低凝胶、高分子量的丁基橡胶，或从异丁烯、异戊二烯和任选的其它单体

15 合成的卤化、低凝胶、高分子量的异烯烃-多烯烃共聚物，它们具有大于2.5 mol%的多烯烃含量、大于240 kg/mol的分子量 M_w 和小于1.2wt%的凝胶含量，或所述非卤化的和所述卤化的异烯烃共聚物的混合物。

本发明的另一目的是提供制备所述混炼胶的方法。

20 本发明的再一目的是提供包括所述混炼胶的轮胎内衬层。

具体实施方式

对于经过聚合得到用于该混炼胶中的共聚物的单体，在本发明中的措词异烯烃优选用于表示具有4-16个碳原子的异烯烃，其中异丁烯是优选的。

25 至于多烯烃，由所属领域中的技术人员已知的可与异烯烃共聚合的每一种多烯烃都能够使用。二烯烃是优选使用的。异戊二烯是特别优选使用的。

至于任选的单体，所属领域中的技术人员已知的可与异烯烃和/或二烯烃共聚合的每一种单体都能够使用。氯代苯乙烯、苯乙烯、

30 α -甲基苯乙烯，各种烷基苯乙烯包括对甲基苯乙烯在内、对-甲氧基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、4-乙烯基甲苯是优选使用的。

多烯烃含量大于2.5 mol%，优选大于3.5 mol%，更优选大于5

mol%, 甚至更优选大于7 mol%.

分子量Mw大于240 kg/mol, 优选大于300 kg/mol, 更优选大于350 kg/mol, 更优选大于400 kg/mol.

- 5 凝胶含量小于1.2 wt%, 优选小于1 wt%, 更优选小于0.8 wt%, 甚至更优选小于0.7 wt%.

聚合反应优选在有机硝基化合物和催化剂/引发剂存在下进行, 该催化剂/引发剂选自: 钒化合物, 锆卤化物, 铪卤化物, 它们当中的两种或三种的混合物, 和它们当中的一种、两种或三种与AlCl₃的混合物, 和选自AlCl₃可衍生的催化剂体系, 氯化二乙基铝, 氯化乙基铝, 10 四氯化钛, 四氯化锡, 三氟化硼, 三氯化硼, 或甲基铝氧烷.

聚合反应优选在合适的溶剂如氯烷烃中进行, 其方式应使得:

- 在钒催化的情况下, 催化剂仅仅与硝基有机化合物在单体存在下接触
- 在锆/铪催化的情况下, 催化剂仅仅与硝基有机化合物在单体不存 15 在的情况下接触.

在该方法中使用的硝基化合物是广为人知的和通常容易获得的. 根据本发明优选使用的硝基化合物公开于同时待审的DE 100 42 118.0(被引入本文供参考)中并由以下通式(I)定义:



- 20 其中R选自基团H、C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₈环烷基或C₆-C₂₄环芳基.

C₁-C₁₈烷基是指具有1-18个碳原子的任何直链或支链烷基残基, 为所属技术领域的专业人员所已知的, 如甲基, 乙基, 正-丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 新戊基, 己基和 25 其它类似基团, 它们本身可进一步被取代, 如苄基. 在这一方面可被考虑的取代基尤其是烷基或烷氧基和环烷基或芳基, 如苯甲酰基, 三甲基苄基, 乙基苄基. 甲基、乙基和苄基是优选的.

C₆-C₂₄芳基是指为所属技术领域的专业人员已知的具有6-24个碳原子的任何单-或多环-芳基, 如苯基, 萘基, 蒽基, 菲基和芴基, 它们本身进一步还可被取代. 在这方面可以考虑的取代基尤其是烷基 30 或烷氧基, 和环烷基或芳基, 如甲苯基和甲基苄基. 苯基是优选的.

C₃-C₁₈环烷基是指具有3-18个碳原子的任何单环-或多环-环烷基残基, 如环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基和其

它类似基团，它们本身还可进一步被取代。在这方面可考虑的取代基尤其是烷基或烷氧基，和环烷基或芳基，如苯甲酰基，三甲基苯基，乙基苯基。环己基和环戊基是优选的。

在反应介质中有机硝基化合物的浓度优选是在1 - 15000 ppm范围内，更优选在5 - 500 ppm范围内。硝基化合物与钒的比率优选是大约1000:1，更优选是大约100:1和最优选在10:1 - 1:1范围内。硝基化合物与锆/铪的比率优选是大约100:1，更优选是大约25:1和最优选在14:1 - 1:1范围内。

单体通常是在-120℃至+20℃范围内、优选在-100℃至-20℃范围内的温度下和在0.1 - 4巴范围内的压力下进行阳离子聚合。

所属技术领域的专业人员对于丁基橡胶聚合反应所已知的惰性溶剂或稀释剂可以作为溶剂或稀释剂(反应介质)。这些包括烷烃、氯烷烃、环烷烃或芳族烃，它们还通常被卤素进行单-或多取代。尤其可以提及己烷/氯烷烃混合物，氯代甲烷，二氯甲烷或它们的混合物。氯烷烃优选用于根据本发明的方法中。

对于合适的钒化合物，所属技术领域的专业人员可以从EP A1 - 818 476中获知，它被引入本文供参考。氯化钒是优选使用的。它理想地是以在无水和无氧的烷烃或链烷烃或两者的混合物中的溶液形式使用，其中钒浓度低于10 wt%。理想的是，在使用之前在室温或室温以下的温度下将V溶液贮存(熟化)数分钟至1000小时。理想的是在暴露在光下的同时进行这一熟化。

合适的锆卤化物和铪卤化物公开在DE 100 42 118.0中，它被引入本文供参考。优选的是二氯化锆，三氯化锆，四氯化锆，二氯氧化锆，四氯化锆，四溴化锆，和四碘化锆，二氯化铪，三氯化铪，二氯氧化铪，四氯化铪，四溴化铪，四碘化铪，和四氯化铪。较少合适的一般是具有占据较多空间的取代基的锆和/或铪卤化物，例如二茂锆二氯化物或双(甲基环戊二烯基)锆二氯化物。优选的是四氯化锆。

理想的是，锆卤化物和铪卤化物是在有机硝基化合物存在下作为在无水和无氧的烷烃或氯烷烃或两者的混合物中的溶液形式，以低于4 wt%的锆/铪浓度来使用。理想的是在使用该溶液之前将它在室温或室温以下的温度下贮存几分钟至1000小时的时间(熟化)。理想的

是在光的作用下贮存它们。

聚合反应能够以连续或非连续方式进行。在连续操作的情况下，该方法优选是用下列三股原料流来进行：

I) 溶剂/稀释剂+异烯烃(优选异丁烯)；

5 II) 多烯烃(优选二烯烃，异戊二烯) (+有机硝基化合物，在钒催化的情况下)；

III) 催化剂 (+有机硝基化合物，在锆/铪催化的情况下)；

对于连续操作的情况，该方法例如可按以下方式进行：

10 在已预冷却到反应温度的反应器中装入溶剂或稀释剂，单体，以及在钒催化的情况下，加入硝基化合物。引发剂，在锆/铪催化的情况下与硝基化合物一起，然后以稀释溶液的形式泵送，泵送的方式应使得聚合热可被散逸而不会引起任何问题。反应的进程可利用热量的放出来监测。

所有的操作是在保护气体存在下进行。一旦聚合结束，用溶于乙醇中的酚类抗氧化剂例如2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)来终止反应。

通过以上方法，能够生产出具有提高的双键含量和同时具有低凝胶含量的新型高分子量异烯烃共聚物。该双键含量可通过质子共振谱分析来测定。

20 这一方法提供共聚用单体含量大于2.5 mol%、分子量Mw大于240 kg/mol和凝胶含量小于1.2 wt%的异烯烃共聚物，它可用于本发明混炼胶的制备中。

在另一方面，这些共聚物是该卤化方法的起始原料，它得到也可用于制备本发明的胶料的卤化共聚物。

25 卤化共聚物具有比其它二烯橡胶更高的内压保持性能，但是抗收缩性能较差，因此，当卤化丁基橡胶的配混比被提高来增强内压保持效果时，该收缩度因此也提高。然而，这一缺陷能够通过添加树脂和小心选择具有低BET表面的填料来显著地克服。

30 使用相对容易的离子反应通过让聚合物(优选溶于有机溶剂中)与卤素源(例如，分子溴或氯)接触，然后加热该混合物到大约20℃至90℃范围内的温度来保持一段足以将反应混合物中的游离卤素加成到聚合物骨架上的时间，来制备卤化的异烯烃橡胶，尤其丁基橡胶。

另一连续方法是下面方法：来自聚合反应器的在氯烷烃(优选氯代甲烷)中的冷却丁基橡胶淤浆被输送至装在桶内的含有液体己烷的搅拌溶液中。将热的己烷蒸汽引入，从顶部闪蒸出烷基氯稀释剂和未反应的单体。微细淤浆颗粒快速地溶解。所获得的溶液经过抽提来除去痕量的烷基氯和单体，并通过闪蒸浓缩来调节至适合于卤化的所需浓度。从闪蒸浓缩步骤中回收的己烷被冷凝和返回到溶液桶中。在卤化过程中，溶液中的丁基橡胶与氯或溴在一系列高强度混合阶段中进行接触。在卤化步骤中产生了盐酸或氢溴酸，必须加以中和。对于卤化方法的详细说明，参见US专利No. 3,029,191和2,940,960，和US专利No. 3,099,644，它描述了连续氯化方法，EP-A1-0 803 518或EP-A1-0 709 401，所有的专利被引入本文供参考。

在本发明中合适的另一方法公开于EP-A1-0 803 518中，在其中公开了用于 C_4 - C_6 异烯烃- C_4 - C_6 共轭二烯聚合物的溴化的改进方法，该方法包括制备该聚合物在溶剂中的溶液，向该溶液添加溴和让溴与聚合物在从10℃到60℃之间的温度下反应并分离该溴化了的异烯烃共轭二烯聚合物，溴的量是0.30-1.0摩尔/在所述聚合物中的每摩尔共轭二烯，特征在于该溶剂包括惰性的含卤素的烃，所述含卤素的烃包括 C_2 - C_6 链烷烃或卤化芳族烃以及该溶剂进一步含有多至20体积%的水至或多20体积%的氧化剂水溶液，该氧化剂可溶于水中适合在该过程中将溴化氢氧化成溴但不会显著氧化聚合物链，为了实施US专利可将它包括在其中作参考。

所属技术领域中的技术人员知道许多合适的卤化方法，但是合适卤化方法的进一步列举被认为无助于进一步增进对本发明的理解。

优选地，溴含量是在4-30 wt%、更优选6-17wt%、特别优选6-12.5wt%范围内，和氯含量优选是在2-15 wt%、更优选3-8wt%，特别优选3-6wt%范围内。

本技术领域中的技术人员可以理解，溴或氯或两者的混合物都能够存在。

典型的内衬层组合物是由100-60重量份的卤化共聚物(常规卤化丁基橡胶，优选溴代丁基橡胶)和0-40重量份的非卤化的共聚物(常规的丁基橡胶)和/或二烯烃橡胶组成。

然而，本发明共聚物的更高不饱和度使得可以由非卤化的共聚物

全部或至少部分地取代更昂贵的卤化丁基橡胶。

- 混炼胶的橡胶部分优选是全部由具有大于2.5 mol%的多烯烃含量、大于240 kg/mol的分子量Mw和小于1.2 wt%的凝胶含量的一种或多种非卤化的低凝胶、高分子量异烯烃-多烯烃共聚物组成，或含有
- 5 80重量份或更多的一种或多种所述非卤化的共聚物。理想的是将所述非卤化的异烯烃共聚物与一种或多种异烯烃-多烯烃共聚物，优选具有大于2.5 mol%的共聚用单体含量、大于240 kg/mol的分子量Mw和小于1.2 wt%的凝胶含量的那些卤化异烯烃共聚物进行共混。

- 也可在本发明的组合物中存在的优选的二烯烃合成橡胶公开于
- 10 I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier(阿姆斯特丹, 1989年)中, 和包括

- BR 聚丁二烯
- ABR 丁二烯/丙烯酸-C₁-C₄-烷基酯-共聚物
- CR 氯丁橡胶
- 15 IR 聚异戊二烯
- SBR 苯乙烯含量为1-60wt%、优选20-50wt%的苯乙烯/丁二烯共聚物。
- NBR 丙烯腈含量为5-60wt%、优选10-40wt%的丁二烯/丙烯腈共聚物。
- 20 HNBR 部分或完全氢化的NBR-橡胶
- EPDM 乙烯/丙烯/二烯烃-共聚物
- FKM 含氟聚合物或氟橡胶
- 和以上所给出聚合物的混合物。

- 优选混炼胶进一步包括0.1-20重量份的有机脂肪酸，优选在分子具有一个、两个或更多个碳双键的不饱和脂肪酸，它更优选包括
- 25 10wt%或更多的在其分子中具有至少一个共轭碳-碳双键的共轭二烯酸。

优选的是，那些脂肪酸具有8-22个碳原子，更优选12-18个碳原子。实例包括硬脂酸、棕榈酸和油酸和它们的钙、镁、钾和铵盐。

- 30 优选混炼胶进一步包括20-140重量份、更优选40-80重量份/每百重量份橡胶(=phr)的活性或惰性填料。

填料可以包括：

- 高度分散氧化硅，例如由硅酸盐溶液的沉淀或卤化硅的火焰水解反应制备，它具有比表面积为5到1000，和具有初级粒径为10 - 400纳米；该氧化硅也能够任选作为与其它金属氧化物如Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr和Ti的那些氧化物构成的混合氧化物形式存在；
 - 5 - 合成的硅酸盐，如硅酸铝和碱土金属硅酸盐如硅酸镁或硅酸钙，具有20 - 400m²/g的BET比表面积和10 - 400nm的初级粒径；
 - 天然硅酸盐，如高岭土和其它天然的氧化硅；
 - 玻璃纤维和玻璃纤维产品(毡片，挤出物)或玻璃微球；
 - 金属氧化物，如氧化锌、氧化钙、氧化镁和氧化铝；
 - 10 - 金属碳酸盐，如碳酸镁、碳酸钙和碳酸锌；
 - 金属氢氧化物，例如氢氧化铝和氢氧化镁；
 - 炭黑；这里使用的炭黑是通过灯烟炭黑，炉法炭黑或气黑方法生产的和优选具有20 - 200 m²/g的BET(DIN 66 131)比表面积，例如SAF、ISAF、HAF、SRF，FEF或GPF型炭黑；
 - 15 - 橡胶凝胶，尤其以聚丁二烯，丁二烯/苯乙烯共聚物，丁二烯/丙烯腈共聚物和聚氯丁二烯为基础的那些；
- 或它们的混合物。

20 优选的矿物填料的例子包括氧化硅，硅酸盐，粘土如膨润土，石膏，氧化铝，二氧化钛，滑石，这些的混合物等。这些矿物颗粒在它们的表面上具有羟基，赋予它们以亲水性和疏油性。这更加增加了在填料粒子和丁基弹性体之间获得良好相互作用的难度。对于多种用途来说，该优选的矿物是氧化硅，尤其可通过硅酸钠的二氧化碳沉淀制造的氧化硅。

25 根据本发明来说适合使用的干燥无定形氧化硅颗粒可具有1至100微米、优选10至50微米和最优选10至25微米的平均附聚物颗粒尺寸。优选的是，小于10体积%的附聚物颗粒是具有低于5微米或超过50微米的尺寸。此外，合适的无定形干燥氧化硅具有50至450m²/g的BET比表面积，根据DIN(德国工业标准) 66131测定，和150 - 400 g/每100g氧化硅的DBP吸收，根据DIN 53601测量，和0 - 10wt%的干燥失重，根据DIN ISO 787/11测量。

30 合适的氧化硅填料能够以商标HiSil 210，HiSil 233和HiSil 243购自PPG Industries Inc。还合适的是购自Bayer AG的Vulkasil S和Vulkasil N。

比较理想的是在本发明胶料中并用炭黑和矿物填料。在这一并用中，矿物填料与炭黑的比率通常是0.05至20，优选0.1至10。

对于本发明的混炼胶，通常理想的是含有20-140重量份、优选45-80重量份、更优选48-70重量份的炭黑。

5 为了改进抗收缩特性，理想地使用香豆酮树脂。香豆酮树脂可以是所谓的香豆酮-茛树脂，并且是由芳族不饱和化合物如茛、香豆酮、苯乙烯等的混合聚合物组成的热塑性树脂的通称，它们主要包含在煤焦油系列溶剂石脑油中。具有60℃至120℃的软化点的香豆酮树脂是优选使用的。

10 与用于内衬层的混炼胶配混的香豆酮树脂的量通常是0-25重量份、优选5-20重量份/每100重量份的混炼胶，该混炼胶是由天然橡胶或普通的合成橡胶单独，或天然橡胶与聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶等的共混物组成。

与由100-60重量份的本发明卤化共聚物和0-40重量份的二烯烃橡胶组成的混炼胶配混的香豆酮树脂的量优选是0-20重量份、更优选5-16重量/每100重量份的上述混炼胶。

根据本发明的橡胶共混物任选还含有交联剂。能够使用的交联剂是硫或过氧化物，其中硫是特别优选的。该硫磺硫化能够按已知方式进行。参见，例如，由Chapman & Hall于1995年出版的“橡胶技术”
20 第三版的第2章“橡胶的配混和硫化”（“The Compounding and Vulcanization of Rubber”）。

该异烯烃共聚物的较高不饱和度使得可以使用不含亚硝胺的添加剂。这些添加剂本身是不含亚硝胺的并且在硫化过程中或之后不会导致形成亚硝胺。2-硫醇基苯并噻唑（MBT）和/或二硫化二苯并噻唑是优选使用的。
25

根据本发明的混炼胶能够含有供橡胶用的其它助剂产品，如反应促进剂，硫化促进剂，硫化促进助剂，抗氧化剂，发泡剂，抗老化剂，热稳定剂，光稳定剂，臭氧稳定剂，加工助剂，增塑剂，增粘剂，发泡剂，染料，颜料，蜡，增量剂，有机酸类，抑制剂，金属氧化物，
30 以及活化剂如三乙醇胺，聚乙二醇，己烷三醇，等等，它们是橡胶工业中已知的。

橡胶助剂是以常规的量使用，尤其取决于预定的用途。常用的

量例如是0.1 - 50 wt%，以橡胶为基础。

橡胶和任选的选自一种或多种填料、一种或多种硫化剂、硅烷和其它添加剂中的一种或多种组分适宜在30℃ - 200℃范围内的升高温度下混合在一起。优选的是，该温度是大于60℃，和90 - 130℃的温度是特别优选的。正常的混合时间不超过一个小时，并且2 - 30分钟的时间常常是足够的。该混合适宜在密炼机如班伯里密炼机，或Haake或Brabender微型密炼机中进行。开炼机也提供添加剂在弹性体内的良好分散。挤出机也提供良好的混合且允许更短的混合时间。有可能在两个或更多个阶段中进行混合，该混合能够在不同的装置中进行，例如一个阶段是在密炼机中和另一个阶段是在挤出机中。

胶料的硫化通常是在100至200℃、优选130至180℃之间的温度下(任选在10至200巴的压力下)进行。

对于配混和硫化，也参见：Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 4卷, S. 66及以下等等(配混)和17卷, S. 666及以下等等(硫化)。

下面的实施例用于说明本发明：

实施例

实验细节

以12.5 g/l的样品浓度，在30℃下24小时的溶解时间之后测定在甲苯中的凝胶含量。通过超离心方法分离不可溶的级分(1小时，20000转/分和25℃)。

利用乌氏毛细管粘度计，在甲苯中于30℃测定可溶级分的溶液粘度 η 。该分子量 M_v 是根据下式计算的： $\ln(M_v) = 12.48 + 1.565 \cdot \ln \eta$ 。

GPC分析是通过四根由Polymer Laboratories公司(PL-Mixed A)制造的30 cm长的色谱柱的组合来进行的。色谱柱的内径是0.75厘米。注射体积是100微升。在0.8 ml/min下用THF进行洗脱。用UV检测器(260纳米)和折射计进行检测。使用用于聚异丁烯的马克-豪温克关系式进行评价($dn/dc = 0.114$; $\alpha = 0.6$; $K = 0.05$)。

在125℃下以总共8分钟的时间测量门尼粘度(ML 1+8 125℃)。

单体在聚合物中的浓度和“支化点”1是通过NMR来检测。

(注：¹J. L. White, T. D. Shaffer, C. J. Ruff, J. P. Cross:

Macromolecules (1995) 28, 3290).

让异丁烯(Fa. Gerling+Holz, Deutschland, Qualität 2.8)流过装有钠/氧化铝(Na含量10%)的柱来提纯。

5 异戊二烯(Fa. Acros, 99%)流过装有干燥氧化铝的柱来提纯,并在氩气氛围中在氯化钙之上蒸馏。水含量是25 ppm。

氯代甲烷(Fa. Linde, Qualität 2.8)流过装有活性炭黑的柱和另一根装有Sicapent的柱来提纯。

二氯甲烷(Fa. Merck, Qualität: Zur Analyse ACS, ISO)在氩气氛围中在五氧化二磷之上蒸馏。

10 己烷通过在氩气氛围中在氯化钙之上蒸馏来提纯。

硝基甲烷(Fa. Aldrich, 96 %)在五氧化磷之上搅拌2小时,在这一搅拌过程中将氩气吹扫该混合物。然后将硝基甲烷真空蒸馏出来(大约20毫巴)。

15 在使用之前,四氯化钒(Fa. Aldrich)在氩气氛围中经过玻璃纤维来过滤。

实施例1

300g(5.35mol)的异丁烯最初与700g的氯代甲烷和27.4g(0.4mol)的异戊二烯一起在氩气氛围中于-90℃下引入,避光。在开始反应之前将0.61 g(9.99 mmol)的硝基甲烷加入到单20 体溶液中。将四氯化钒在己烷中的溶液(浓度:在25ml的正己烷有0.62 g的四氯化钒)慢慢滴加(加料时间大约15-20分钟)到这一混合物中,直到该反应开始为止(通过反应溶液的温度的提高来检测)。

在大约10-15分钟的反应时间后,通过添加1g的2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(Vulkanox BKF, 从Bayer AG, Leverkusen 25 获得)在250ml乙醇中的预冷却溶液来终止该放热反应。一旦萘析出液体,沉淀的聚合物用2.5 L乙醇洗涤,辊压成薄片并在真空和50℃下干燥1天。

分离出8.4g聚合物。该共聚物具有1.28 dl/g的特性粘度,0.8 wt%的凝胶含量,4.7 mol%的异戊二烯含量,126 kg/mol的Mn,412.1 30 kg/mol的Mw,和59.8的在甲苯中的溶胀指数(25℃)。

实施例2

将100g的实施例1的聚合物切成0.5 * 0.5 * 0.5厘米的样片,并

在933ml (615g)的己烷(50%的正己烷, 50%的异构体的混合物)中在室温下在黑暗中的2L玻璃烧瓶中溶胀12小时。然后将该混合物加热至45℃和在黑暗中搅拌3小时。

向这一混合物中添加20 ml的水。在45℃和剧烈搅拌下, 在黑暗中
5 中添加17g的溴(0.106mol)在411ml (271g)己烷中的溶液。在30秒之后, 通过添加187.5 ml的1N NaOH水溶液来停止反应。该混合物被剧烈搅拌10分钟。混合物的黄色褪去和变成乳白色。

在水相的分离之后, 混合物用500ml蒸馏水洗涤3次。然后将该混合物倾倒在沸水中, 橡胶发生凝聚。该凝聚物在开炼机上于105℃
10 下干燥。一旦该橡胶变透明, 立即添加2 g硬脂酸钙作为稳定剂。(对于分析数据, 参见表1)。在微观结构分析中使用的命名是现有的技术。然而, 它也可以在CA- 2, 282, 900的图3和整个说明书中见到。

表 1

产率	98 %
溴含量	6.5 %
微观(Mikro)结构, 根据NMR (mol%)	
1,4 -异戊二烯	0.11
1,2 -异戊二烯	0.11
外亚甲基(Exomethylene)	2.32
重排产物	0.59
在Endo-结构中的共轭双键	0.16
在Endo-结构中的双键	0.11
总量	3.40

15

实施例3

110.15g(1.96mol)的异丁烯最初与700g的氯代甲烷和
14.85g(0.22mol)的异戊二烯一起在氩气氛围中于-95℃下引入。将
0.728g(3.12mmol)四氯化锆和2.495g(40.87mmol)硝基甲烷在25 ml
20 的二氯甲烷中的溶液在30分钟内慢慢滴加到这一混合物中。

在大约60分钟的反应时间后, 通过添加1g Irganox 1010(Ciba)
在250 ml乙醇中的溶液来终止该放热反应。一旦萘析出液体, 沉淀

的聚合物用2.5 L丙酮洗涤，辊压成薄片并在真空和50℃下干燥1天。

分离出47.3 g聚合物。该共聚物具有1.418 dl/g的特性粘度，0.4 wt%的凝胶含量，5.7 mol%的异戊二烯含量，818.7 kg/mol的Mn，2696 kg/mol的Mw，和88.2的在甲苯中的溶胀指数(25℃)。

5 实施例4:

将100g的实施例3的聚合物切成0.5 * 0.5 * 0.5厘米的样片，并在933ml (615g)的己烷(50%的正己烷，50%的异构体的混合物)中在室温下在黑暗中的2L玻璃烧瓶中溶胀12小时。然后将该混合物加热至45℃和在黑暗中搅拌3小时。

- 10 向这一混合物中添加20 ml的水。在45℃和剧烈搅拌下，在黑暗中添加17g的溴(0.106mol)在411ml (271g)己烷中的溶液。在30秒之后，通过添加187.5 ml的1N NaOH水溶液来停止反应。该混合物被剧烈搅拌10分钟。混合物的黄色褪去和变成乳白色。

- 15 在水相的分离之后，混合物用500ml蒸馏水洗涤1次。然后将该混合物倾倒在沸水中，橡胶发生凝聚。该凝聚物在开炼机上于105℃下干燥。一旦该橡胶变透明，立即添加2 g硬脂酸钙作为稳定剂。(对于分析数据，参见表1)。在微观结构分析中使用的命名是现有技术。然而，它也可以在CA- 2, 282, 900的图3和整个说明书中见到。

20

表2

产率	96 %
溴含量	6.9%

实施例 5:

从实施例2的产物制备了典型的轮胎内衬层胶料和加以硫化。

作为对比例，从购自Bayer Inc., Canada的POLYSAR Bromobutyl®

- 25 2030制备对比胶料。各组分是以重量份给出。

Vulkacit® DM和MBT是从Bayer AG, D获得的硫醇基促进剂。

Sunpar 2280是可从Sunoco Inc获得的石蜡油。

Pentalyn A是可从Hercules Inc获得的热塑性树脂。

实施例	5a	5b	5c
胶料在150℃下在Brabender混炼机中混合， 在50℃下将硫化剂加入到开炼机上。			
实施例2	100		
实施例1			100
Bromobutyl® 2030		100	
N 660 炭黑	60	60	60
Sunpar 2280	7	7	7
ZnO RS	3	3	3
硬脂酸	1	1	1
Pentalyn A	4	4	4
Sulphur	0.5	0.5	2
Vulkacit® MBT			2
Vulkacit® DM	1.3	1.3	

胶料性能

硫化后的性能	5a	5b	5c
孟山都流变仪 MDR 2000 @ 165 °C			
MIN DIN 53529	1.0	1.5	1.2
Ts1 DIN 53529	0.7	2.1	4.0
T50 DIN 53529	0.9	2.9	9.2
T90 DIN 53529	5.6	5.8	22.4
MH DIN 53529	8.6	5.9	6.3

5b是标准内衬层胶料。当高不饱和度和高溴含量的溴丁基橡胶代替标准溴丁基橡胶时，该配混可用更高的最大扭矩来快速地进行(5a)。

5 如果使用非溴化的高不饱和度丁基橡胶(5c)，则获得了相同的性能，但是该胶料需要更多的促进剂来获得同样的硫化速度。