

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99808768.8

[51] Int. Cl.

C09C 1/56 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

C09C 3/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100387660C

[22] 申请日 1999.6.2 [21] 申请号 99808768.8
[30] 优先权
[32] 1998.6.3 [33] US [31] 09/089,263
[86] 国际申请 PCT/US1999/012283 1999.6.2
[87] 国际公布 WO1999/063007 英 1999.12.9
[85] 进入国家阶段日期 2001.1.17
[73] 专利权人 卡伯特公司
地址 美国马萨诸塞州
[72] 发明人 韦恩·德文波特
审查员 殷朝辉

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 宋 莉

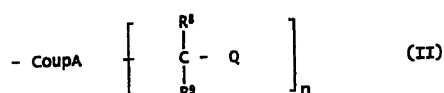
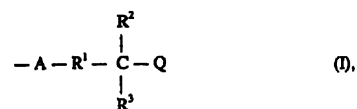
权利要求书 5 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

具有连接上的卤化物基团的颗粒和其制备方法

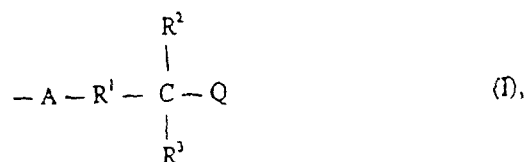
[57] 摘要

公开了一种改性颗粒或聚集体，其中颗粒具有式(I)或(II)的基团，其中取代基定义在说明书中。还公开了连有聚合物的改性颗粒以及制备改性产品的方法。

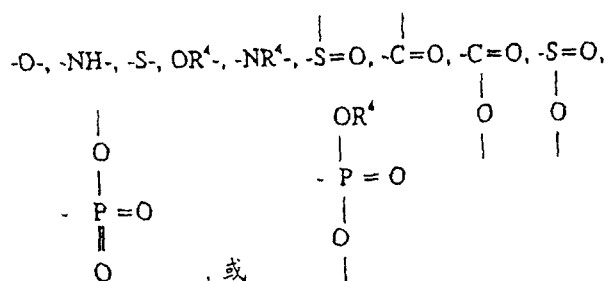


1. 一种改性颗粒或聚集体, 选自:

包括连有下式基团的颗粒:



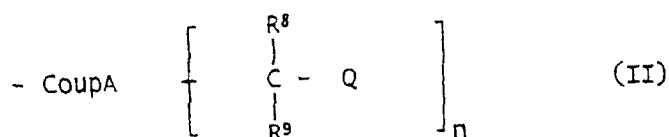
其中 A 表示至少一种芳香基或至少一种烷基; R^1 表示一个化学键、亚芳基、亚烷基,



其中 R^4 是烷基或亚烷基或芳基或亚芳基; R^2 和 R^3 可相同或不同, 表示氢、烷基、芳基、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{NHR}^5$ 、 $-\text{NR}^5\text{R}^5$, 或

$-\text{SR}^5$, 其中 R^5 相同或不同, 表示烷基或芳基; 且 Q 表示含不稳定卤化物的物质;

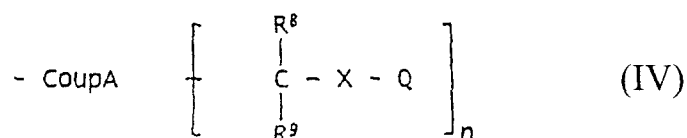
包括 a) 含至少一个碳相和至少一个含金属物质相的聚集体、含至少一个碳相和至少一个含硅物质相的聚集体、金属氧化物、或金属氢氧化物, 和 b) 连到所述颗粒或聚集体上的一个下式基团,



其中 CoupA 表示 Si-基的基团、Ti-基的基团、Cr-基的基团或 Zr-基的基团; R^8 和 R^9 可相同或不同, 表示氢、烷基、芳基、 $-\text{OR}^{10}$ 、 $-\text{NHR}^{10}$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{10}$, 或 $-\text{SR}^{10}$, 其中 R^{10} 相同或不同, 表示烷基或芳基; Q 表示含不稳定卤化物的

基团；且 n 是 1-3 的整数；和

包括 a) 含至少一个碳相和至少一个含金属物质相的聚集体、含至少一个碳相和至少一个含硅物质相的聚集体、金属氧化物、或金属氢氧化物，和 b) 连到所述颗粒或聚集体上的一个下式基团，



其中 CoupA 表示 Si-基的基团、Ti-基的基团、Cr-基的基团或 Zr-基的基团； R^8 和 R^9 可相同或不同，表示氢、烷基、芳基、 $-\text{OR}^{10}$ 、 $-\text{NHR}^{10}$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{10}$ 、或 $-\text{SR}^{10}$ ，其中 R^{10} 相同或不同，表示烷基或芳基；Q 表示含不稳定卤化物的基团；X 表示由至少一种可聚合单体形成的聚合物；且 n 是 1-3 的整数。

2. 权利要求 1 的改性颗粒，其中所述的 Q 是芳基卤、烷基卤、芳基磺酰卤、芳基碳酰卤、卤化磷、卤化硫、卤代烷基酯、或卤化硅。

3. 权利要求 1 的改性颗粒，其中 Q 包括不稳定卤化物和碳原子、氮原子、硫原子、磷原子、硼原子或硅原子。

4. 权利要求 1 的改性颗粒，其中所述颗粒是碳产品、不同于碳产品的着色颜料、金属氧化物、金属氢氧化物或其混合物。

5. 权利要求 1 的改性颗粒，其中所述颗粒是石墨、玻璃碳、活性炭、碳纤维、活性炭黑、或其混合物。

6. 权利要求 1 的改性颗粒，其中所述颗粒是炭黑。

7. 权利要求 1 的改性颗粒，其中所述颗粒是包括至少一种含硅物质相和至少一种碳相的聚集体。

8. 权利要求 1 的改性颗粒，其中所述颗粒是包括至少一种含金属物质相和至少一种碳相的聚集体。

9. 权利要求 1 的改性颗粒，其中所述 Q 是溴烷基、氯烷基、或甲硅烷基丙基氯化物基。

10. 权利要求 1 的改性颗粒或聚集体，其中所述含金属物质相包括含铝物质相、含锌物质相、含镁物质相、含钙物质相、含钛物质相、含钒物质相、含钴物质相、含镍物质相、含锆物质相、含锡物质相、含锑物质相、含铬物质相、含钨物质相、含铅物质相、含碲物质相、含钡物质相、含铯

物质相、含铁物质相、含钼物质相或其混合物。

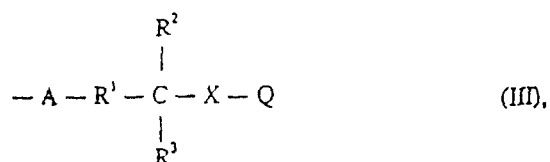
11.权利要求 1 的改性颗粒或聚集体,其中所述含金属物质相包括含铝物质相。

12.权利要求 1 的改性颗粒或聚集体,其中所述含金属物质相包括含锌物质相。

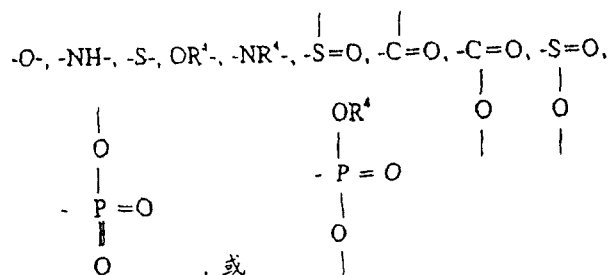
13.权利要求 1 的改性颗粒或聚集体,其中所述 Q 包括不稳定卤化物和碳原子、氮原子、硫原子、磷原子、硼原子或硅原子。

14.权利要求 1 的改性颗粒或聚集体,其中所述颗粒或聚集体是包括至少一个碳相和至少一个含金属物质相的聚集体或包括至少一个碳相和至少一个含硅物质相的聚集体。

15.一种改性颗粒,包括连有下式基团的颗粒:



其中 A 表示至少一种芳香基或至少一种烷基; R^1 表示一个化学键、亚芳基、亚烷基,



其中 R^4 是烷基或亚烷基或芳基或亚芳基; R^2 和 R^3 可相同或不同,表示氢、烷基、芳基、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{NHR}^5$ 、 $-\text{NR}^5\text{R}^5$,或 $-\text{SR}^5$,其中 R^5 相同或不同,表示烷基或芳基;且 Q 表示含不稳定卤化物的物质, X 表示由至少一种可聚合的单体而形成的聚合物。

16.权利要求 15 的改性颗粒,其中所述的可聚合单体是含乙烯基或二烯的单体。

17.权利要求 15 的改性颗粒,其中所述颗粒是碳产品、不同于碳产品的着色颜料、金属氧化物、金属氢氧化物或其混合物。

18.权利要求 15 的改性颗粒,其中所述颗粒是石墨、玻璃碳、活性炭、碳纤维、活性炭黑、或其混合物。

19.权利要求 15 的改性颗粒,其中所述颗粒是包括至少一种含硅物质相和至少一种碳相的聚集体。

20.权利要求 15 的改性颗粒,其中所述颗粒是包括至少一种含金属物质相和至少一种碳相的聚集体。

21.权利要求 15 的改性颗粒,其中所述颗粒是炭黑。

22.权利要求 15 的改性颗粒,其中所述 Q 包括不稳定卤化物和碳原子、氮原子、硫原子、磷原子、硼原子或硅原子。

23.权利要求 1 的改性颗粒或聚集体,其中所述的可聚合单体是含乙烯基或二烯的单体。

24.制备权利要求 1 的改性颗粒的方法,包括把连有 $-A-R^1CR^2R^3$ 的颗粒与含不稳定卤化物的物质反应。

25.制备权利要求 15 的改性颗粒的方法,包括把权利要求 1 的改性颗粒与 a)可共聚单体,和 b)过渡金属卤化物,和配位配体或预先形成的过渡金属卤化物配合物反应。

26.权利要求 25 的方法,其中该过渡金属是铜、铈、铁、镍、钴、钯或钌。

27.权利要求 25 的方法,其中所述过渡金属卤化物是卤化铜(I)。

28.权利要求 25 的方法,其中所述配合配体是 2,2'-双吡啶。

29.权利要求 25 的方法,其中所述可聚合单体包括苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或其组合。

30.含有权利要求 15 的改性颗粒的聚合物组合物。

31.含有权利要求 1 的改性颗粒或聚集体的聚合物组合物。

32.含有水性或非水性溶剂和权利要求 1 的改性颗粒的涂料或油墨组合物。

33.含有水性或非水性溶剂和权利要求 15 的改性颗粒的涂料或油墨组合物。

34.含有至少一种弹性体和权利要求 1 的改性颗粒和非必要的偶联剂的弹性体组合物。

35.权利要求 34 的弹性体组合物,其中所述弹性体包括天然橡胶、聚异

戊二烯、聚丁二烯、乳液 SBR、溶液 SBR、官能化的 SBR、NBR、丁基橡胶、EPDM、EPM 或基于或含 1,3-丁二烯、丙烯腈、乙烯、丙烯、或其衍生物的均聚或共聚物。

36.权利要求 34 的弹性体组合物,还包括交联剂、增强填料、偶联剂、加工助剂、油增量剂、抗降解剂或其组合。

37.权利要求 34 的弹性体组合物,还包括氧化硅、炭黑或其混合物。

38.权利要求 34 的弹性体组合物,还包括氧化硅、炭黑、连有有机基团的改性炭黑、改性氧化硅、至少部分涂有氧化硅的炭黑、包括至少一个碳相和至少一个含硅物质相的聚集体、包括至少一个碳相和至少一个含金属物质相的聚集体、或其组合。

39.权利要求 34 的弹性体组合物,其中所述弹体组合物在高温下具有低的滞后现象,其中所述高温是 20-100℃。

40.含有权利要求 34 的弹性体组合物的轮胎或其配混物。

41.含有至少一种由权利要求 34 的弹性体组合物制得的组件的制品。

42.权利要求 41 的制品,其中所述的制品是轮胎组件、定时带或能量传输带。

43.含有树脂颗粒和权利要求 1 的改性颗粒的调色剂组合物。

44.含有树脂颗粒和权利要求 15 的改性颗粒的调色剂组合物。

45.含有油墨载色剂和权利要求 1 的改性颗粒的油墨组合物。

46.含有油墨载色剂和权利要求 15 的改性颗粒的油墨组合物。

47.含有喷墨载色剂和权利要求 1 的改性颗粒的喷墨组合物。

48.含有喷墨载色剂和权利要求 15 的改性颗粒的喷墨组合物。

49.含有至少一种弹性体和一种或多种权利要求 15 的改性颗粒的弹性体组合物。

50.含有至少一种弹性体和一种或多种权利要求 1 的改性颗粒的弹性体组合物。

具有连接上的卤化物基团的 颗粒和其制备方法

发明背景

本发明涉及连有含卤化物基团的颗粒如炭黑，该连上的含卤化物基团使得可以形成具有保护基团源的改性颗粒。本发明还涉及制备和使用这些颗粒的方法。

炭黑作为热稳定剂在聚合物体系中的作用介绍在 W.L. Hawkins, R. H. Hansen, W. Matreyek, F. H. Winslow: “应用聚合物科学杂志” (J. Applied Polymer Science), 卷 1, 第 37 - 42 页, 1959 ; J.T. Cruver, K. W. Rollmann: “应用聚合物科学杂志” (J. Applied Polymer Science), 卷 8, 第 1169 - 83 页, 1964 ; 和 G. Ivan, M. Giurgina: Revue Roumaine de Chemei, 卷 29, No.8, 第 639-646 页, 1984 中。在每一个文献中, 认为其机理是炭黑表面的苯酚基和醌氧基作为基团捕集剂或过氧化物分解剂。然而, 本领域技术人员认为这些位点不能作为聚合方法的引发位点。

Belmont 等人(J. A. Belmont, J. M. Funt: “国际橡胶通讯” (International Rubber Conference), Essen, 德国, 6 月, 24 - 27, 1991)确认在炭黑表面存在过氧化物基团, 通常为 0.1-0.4 微摩尔/平方米。然而, 大多数过氧化物基团(大于 80 %)在 200 °C 的热处理下是热稳定的, 因此不能认为是自由基聚合物潜在引发位点。

Tsubokawa 等人(K. Fujiki, N. Tsubokawa, Y. sone: “聚合物杂志” (Polymer J.), 卷 22, No. 8, 第 661 - 70 页, 1990, 和 N. Tsubokawa: “聚合物科学进展” (Prog. Polymer Science), 卷 7, 第 417-70 页, 1992)讨论了通过首先用氧基把活性基团连到炭黑表面上来从活性碳表面生长聚合物。典型的例子包括使用其中缩水甘油基与炭黑表面的苯酚羟基反应提供乙烯基官能度的甲基丙烯酸缩水甘油酯; 4,4'-偶氮双-(4-氰基戊酸)的反应由此异氰酸酯基与苯酚羟基反应, 接着加热分解偶氮基以产生烷基; 苯酚羟基与然后可用作阴离子聚合反应的引发位点的丁基锂的反应。

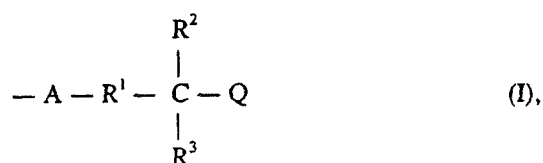
所有这些方法需要在炭黑表面存在氧基团。因为在典型的炉法或热法炭

黑上存在的活性羟基和羧酸基的量，对于上述方法，通常为 0.01-0.1 微摩尔/平方米，潜在的引发位点的数相当低。

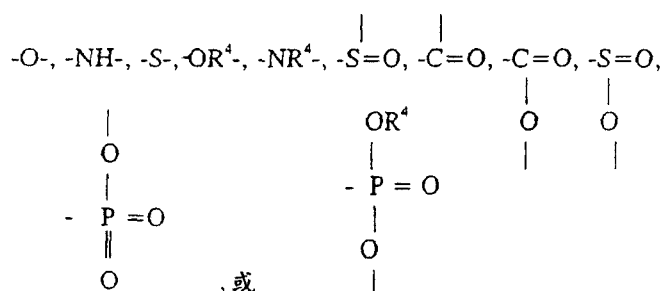
另外，从这些活性位点的后继聚合很可能以常规方式进行自由基聚合，通过链的结合反应、与炭黑表面未反应氧基结合、和/或加入链终止剂，对链进行不可逆封端。在所有这些情况下，不可能再次引发聚合。因此，需要提供可克服上述局限的改性颗粒。

发明概述

根据本发明的目的，如本文具体和广泛介绍的，本发明涉及一种改性颗粒，包括连有下式基团的颗粒：

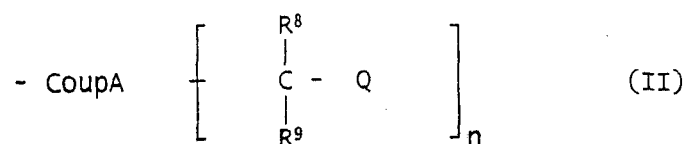


其中 A 表示芳香基或烷基；R¹ 表示一个键、亚芳基、亚烷基，



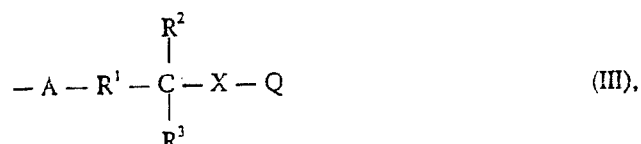
其中 R⁴ 是烷基或亚烷基或芳基或亚芳基；R² 和 R³ 可相同或不同，表示氢、烷基、芳基、-OR⁵、-NHR⁵、-NR⁵R⁵，或-SR⁵，其中 R⁵ 相同或不同，表示氢、烷基或芳基；且 Q 表示含不稳定卤化物的物质。

本发明还涉及一种改性颗粒或聚集体，其中该颗粒或聚集体是碳-金属多相的聚集体、含碳-硅物质的多相聚集体、金属氧化物、或金属氢氧化物。具有下式的一个基团连到该颗粒或聚集体上：

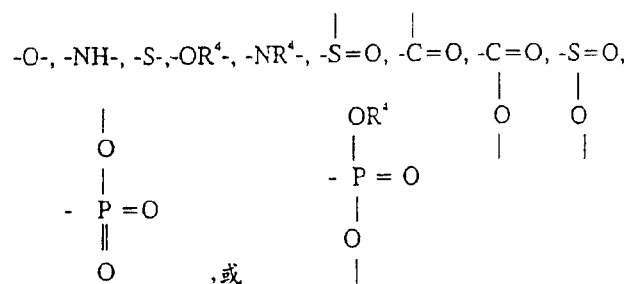


其中 CoupA 表示含 Si 的基团、含 Ti 的基团或含 Cr-的基团或含 Zr 的基团； R^8 和 R^9 可相同或不同，表示氢、烷基、芳基、 $-OR^{10}$ 、 $-NHR^{10}$ 、 $-NR^{10}R^{10}$ 、或 $-SR^{10}$ ，其中 R^{10} 可相同或不同，表示氢、烷基、芳基；Q 表示含不稳定卤化物的基团；且 n 是 1-3 的整数。

本发明还涉及一种具有一连接的聚合物或保护的基团源的改性颗粒，其中该改性颗粒具有一连接的下式基团：

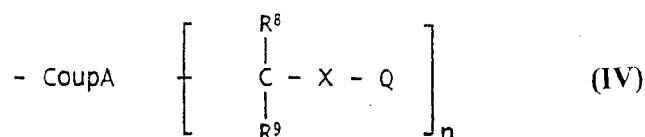


其中 X 表示保护的基团源或由至少一种可聚合的乙烯基或二烯基单体而形成的聚合物，A 表示芳基或烷基； R^1 表示一个键、亚芳基、亚烷基，



其中 R^4 是烷基或亚烷基或芳基或亚芳基； R^2 和 R^3 可相同或不同，表示氢、烷基、芳基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$ ，或 $-SR^5$ ，其中 R^5 相同或不同，表示烷基或芳基；且 Q 表示含不稳定卤化物的物质。

本发明还涉及另一种具有连上聚合物的改性颗粒。该颗粒是碳-金属多相的聚集体、含碳-硅物质的多相聚集体、金属氧化物、或金属氢氧化物。具有下式的一个基团连到该颗粒上：



其中 CoupA 表示含 Si 的基团、含 Ti 的基团、含 Cr 的基团或含 Zr 的基团；

R^8 和 R^9 可相同或不同, 表示氢、烷基、芳基、 $-OR^{10}$ 、 $-NHR^{10}$ 、 $-NR^{10}R^{10}$ 、或 $-SR^{10}$, 其中 R^{10} 相同或不同, 表示烷基、芳基; Q 表示含不稳定卤化物的基团; X 是保护的基团源或由至少一种可聚合单体形成的聚合物; 且 n 是 1-3 的整数。

另外, 本发明还涉及制备和使用这些各种改性颗粒的方法。例如, 在制备式(I)的改性颗粒中, 该颗粒可具有以任何方式在一个步骤或多个步骤中连上的芳香基或烷基和 $-R^1-CR^2R^3$ 。 $-Q$ 可用酯化技术, 如酸催化酯化技术连接。

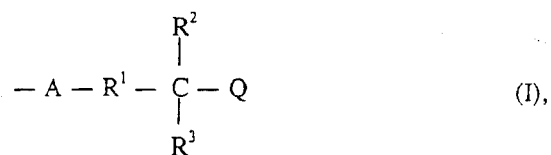
在制备连有聚合物的改性颗粒中, 其方法包括把连有用 $R^1-CR^2R^3-Q$ 取代的芳香基颗粒与过渡金属卤化物、配合供体和可聚合单体反应。

另外, 本发明还涉及制备和使用这些各种改性颗粒的方法。例如, 在制备式(I)的改性颗粒中, 该颗粒可具有以任何方式在一个步骤或多个步骤中连上的芳香基或烷基和 $-R^1-CR^2R^3$ 。 $-Q$ 可用酯化技术, 如酸催化酯化技术连接。在制备连有聚合物的改性颗粒中, 其方法包括把连有用 $R^1-CR^2R^3-Q$ 取代的芳香基或烷基颗粒与过渡金属卤化物、配合供体和可聚合单体反应。

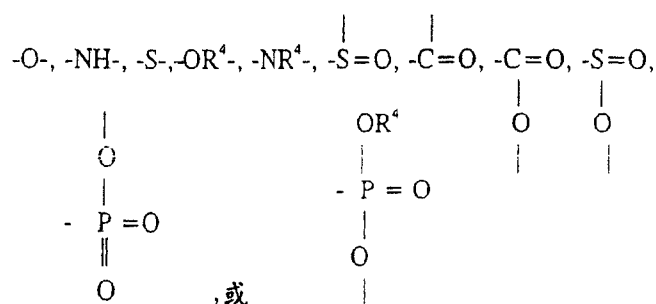
应懂得前述的一般介绍和下面的详细介绍仅是示例和解释性的, 对权利要求所述的本发明作进一步的解释。

本发明详述

在一个实施方案中, 本发明涉及包括连有具有下式基团的颗粒的改性颗粒,



其中 A 表示与颗粒连接的芳香基或烷基; R^1 表示一个键、亚芳基、亚烷基,



其中 R^4 是烷基或亚烷基或芳基或亚芳基； R^2 和 R^3 可相同或不同，表示氢、烷基、芳基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$ ，或 $-SR^5$ ，其中 R^5 可相同或不同，表示烷基或芳基；Q 表示含不稳定卤化物的物质。

待改性的颗粒可以是能具有连到其上的由本文所述的如式(I)-(IV)中任何一种基团的任何颗粒。优选该颗粒具有碳活性位点(C-)，因为在式(I)和(III)基团的一个优选实施方案中，-Q 和-X-Q 优选通过碳键连接到颗粒上。该颗粒例如可以是碳产品、不同于碳产品的着色颜料、金属氧化物(如氧化硅)、金属氢氧化物、包括碳相和含硅物质相的多相聚集体、包括碳相和含金属物质相的多相聚集体等。碳可以是结晶和/或无定形类的。碳产品的例子包括但不限于石墨、炭黑、玻璃碳、活性炭、碳纤维和其混合物。优选上述细分形式的产品。最优选该颗粒是碳产品，最优选是炭黑。

包括碳相和含硅物质相的多相聚集体也可以认为是硅处理炭黑聚集体，包括碳相和含金属物质相的多相聚集体也可以认为是金属处理炭黑聚集体，只要认识到在每种情况下，含硅物质和/或含金属物质是聚集体的一相，正如碳相。多相聚集体并不表示分散的炭黑聚集体和分离的二氧化硅或金属聚集体的混合物。相反，用在本发明的多相聚集体包括集中在聚集体表面或附近(但是聚集体的一部分)和/或在聚集体内部的至少一个含硅或含金属区域。

因此，聚集体包括至少两相，一相是碳，另一相是含硅物质、含金属物质、或含这两种物质。可为聚集体一部分的含硅物质不象氧化硅偶联剂一样连到炭黑聚集体上，而实际上如碳相为同一聚集体的一部分。例如，当在STEM-EDX 下测试包括碳相和含硅物质相的多相聚集体时，发现对应于含硅物质的硅信号存在于单个的炭黑聚集体中。相反，如在氧化硅和炭黑的物理混合物中，STEM-EDX 测试表明明显分离的氧化硅和炭黑聚集体。

金属处理的炭黑是含至少一个碳相和含金属物质相的聚集体。含金属物质包括含铝、含锌、含镁、含钙、含钛、含钒、含钴、含镍、含锆、含锡、含锑、含铬、含钼、含铅、含碲、含钡、含铯、含铁、含钨的化合物。优选含金属物质相是含铝或含锌物质相。该含金属物质相可分布在聚集体的至少一部分并是聚集体的内在部分。

另外，含有一种以上的含金属物质相的金属处理炭黑或金属处理炭黑也可包括含硅物质相和/或含硼物质相。例如，本发明的金属处理炭黑可具有含

碳相、含铝物质相和含锌物质相的聚集体。因此，本发明所用的多相聚集体可具有两种或多种不同种类的含金属物质相和/或另外的非金属物质相。

优选本发明的的多相聚集体中存在的硅元素和/或金属元素的量为约 0.1-约 25 % 重量，更优选约 0.5%重量-10%重量，最优选约 **2.0%**重量-约 5.4%重量，以聚集体的重量计。

制备多相聚集体的详细介绍示于 US 5,904,762; 5,877,238; 5,830,930; PCT 公开 WO 96/37547, 1997 年 3 月 27 日提交的 US 专利申请 08/828,785, 1997 年 4 月 18 日提交的 US 专利申请 08/837,493, 和 1998 年 4 月 17 日提交的 US 专利申请 09/061,871 中。所有文献全文引入作为参考。

硅处理炭黑也可用作该颗粒，其介绍于 1996 年 11 月 28 日公开的 PCT 申请 WO96/37547 中，并把该申请全文引入作为参考。

着色颜料可是通过连有芳香基团或烷基而改性的任何颜料。不同于碳产品的着色颜料包括但不限于：黑、白、棕、青、绿、紫、品红、红、黄、以及其混合物。适宜种类的着色颜料包括但不限于：蒽醌、酞菁蓝、酞菁绿、重氮、单偶氮、皮蒽酮染料、苝、杂环黄、喹吖啶酮颜料、(硫代)靛系染料。关于着色颜料具体例子和进一步的信息及连有芳香基或烷基的着色颜料的制备方法介绍于 PCT 公开 WO 97/47699 中，该公开在这里全文引入作为参考。

用于本发明的颗粒例如可通常具有约 10nm-约 500nm，优选约 10nm-约 250nm 的初级粒径；通常具有约 50nm-约 100 微米，优选约 50nm-约 10 微米，更优选约 75nm-约 1 微米的聚集体粒径。这些颗粒的 BET 表面积可是任何适宜的表面积，优选为约 $10\text{m}^2/\text{g}$ -约 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为约 $10\text{m}^2/\text{g}$ -约 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、进一步更优选为约 $50\text{m}^2/\text{g}$ -约 $500\text{m}^2/\text{g}$ ；颗粒结构优选为约 $10\text{cm}^3/100\text{g}$ -约 $100\text{cm}^3/\text{g}$ ，更优选为约 $50\text{cm}^3/100\text{g}$ -约 $200\text{cm}^3/\text{g}$ 。

聚合前的连到颗粒上的 Q 基团的数可以是任何数。例如，-Q 基团的数目可以是约 0.01mmol/g(颗粒的)-约 10mmol/g，优选约 0.1mmol/g-约 4mmol/g，更约 0.5mmol/g(颗粒)-约 3mmol/g。

当该颗粒是多相聚集体如碳相和含硅物质相时，优选式(I)或(III)的基团至少连到碳原子上，如果不是仅有的话。

关于芳香基，可使用任何芳香基。不象下述的可聚合单体，该芳香基不是一个聚合物且不聚合。其例子包括但不限于亚芳基。优选的亚芳基包括但

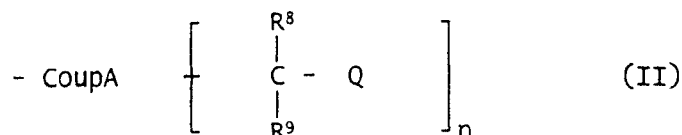
不限于：亚苯基和亚萘基。芳香基包括但不限于：含一个或多个环的不饱和环烃。芳香基可取代或未取代。芳香基包括芳基(如苯基、萘基、蒽基等)、和杂芳基(如咪唑基、吡唑基、吡啶基、噻吩基、噻唑基、呋喃、三嗪基、吡啶基等)。烷基优选为 C1-C12 烷基，且可以是支化或未支化的，并优选是乙基。

关于 R^1 ，优选的亚芳基包括但不限于：含苯环的基团。优选的亚烷基包括但不限于：含 C1-C18 的亚烷基。这些基团可以是线性、支化或不饱和的。这些亚芳基和亚烷基的例子也可以认为是 R^4 的例子。优选的 R^4 的烷基是 C1-C20 烷基，更优选 C1-C5 烷基，优选的芳基是苯基、联苯和萘基。

关于 R^2 和 R^3 ，其可相同或不同，烷基(C1-C20 烷基)的例子包括但不限于：甲基、乙基、丙基、丁基等。优选该烷基是 C1-C5 烷基。芳基的例子包括但不限于苯基、联苯和萘基。这里提到的烷基和芳基以及全文提到的亚芳基和亚烷基在本发明中可以是未取代或取代的。 R^5 可以是与在 R^2 和 R^3 中提到的相同种类的烷基和芳基。

上面的式(I)所示的为取代的或连到芳香基团上的含不稳定卤化物的基团，是其基团中不稳定卤化物(如氟、溴、碘、氯)能与过渡金属卤化物形成氧化物质的含卤化物基团。不稳定卤化物优选在卤化物和可形成自由基的原子间具有弱卤键。不稳定卤化物能发生化学反应从而形成自由基，该自由基是以前含在不稳定卤化物中的。含在不稳定卤化物中的自由基接着形成一个基团，其包括碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、硼原子、和/或硅原子。其它有机物质或基团可是含不稳定卤化物的一部分，如烷基、芳基等。含不稳定卤化物基团的具体例子包括但不限于：芳基卤、芳基烷基卤、烷基卤、苄基卤、芳基磺酰卤、卤化磷、卤代烷基酯、卤化硫、卤化硅、芳基羧酰卤、和其它含不稳定卤化物的基团。含不稳定卤化物基团的更具体的例子是溴或氯代烷基，如溴乙基、溴甲基、溴丙基和溴十二烷基，以及可形成基团的这些基团的氯取代形式。

本发明的另一个实施方案涉及连到其上的式(II)基团的改性颗粒或聚集体。该颗粒是金属氧化物、金属氢氧化物、含有至少一个碳相和含金属物质相的聚集体、或含至少一个碳相和至少一个含硅物质的聚集体。具有下式的一个基团连到该颗粒上：



其中 CoupA 表示含 Si 的基团、含 Ti 的基团、含 Cr 的基团或含 Zr 的基团； R^8 和 R^9 可相同或不同，表示氢、烷基、芳基、 $-\text{OR}^{10}$ 、 $-\text{NHR}^{10}$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{10}$ 、或 $-\text{SR}^{10}$ ，其中 R^{10} 相同或不同，表示烷基、芳基；Q 表示含不稳定卤化物的基团；且 n 是 1-3 的整数。优选 CoupA 连到颗粒或聚集体上，特别在含 Si 基团的情形下，通过可形成 CoupA 的一部分的氧基连到颗粒或聚集体上。

含硅基团的例子包括但不限于：二甲基甲硅烷基甲基、二烷氧基甲硅烷基甲基等。含 Ti 基团的例子包括但不限于： α 取代的三乙酰基钛酸酯等。含 Zr 基团的例子包括但不限于：二 α 甲氧基新戊基锆酸酯、锆酸铝等。

取代基 R^8 和 R^9 的例子可同于上述的取代基 R^2 和 R^3 。另外，取代基 R^{10} 的例子可同于上述的取代基 R^5 ，Q 也同于上。

可以下述方式制备具有如式(I)连接基团的改性颗粒。如炭黑的颗粒可首先具有一个连到颗粒上的一个取代或非取代的芳基或烷基，其中该芳香基或烷基直接连到颗粒上。这种连接可按 PCT 国际申请 WO 96/18688 和 US 5,851,280; 5,630,868; 5,571,311; 和 5,559,169 及 US 专利申请 08/572,525 中所述的方法进行，所有这些全文引入作为参考。

具有连上的芳香基或烷基的颗粒然后可与 $-\text{R}^1-\text{CR}^2\text{R}^3$ 反应，接着与含不稳定卤化物基团源在足够的温度下反应足够的时间，以形成连有如式 I 的基团的改性颗粒。含不稳定卤化物基团源的存在量为足以与颗粒中存在的 $-\text{R}^1-\text{CR}^2\text{R}^3$ 反应的量。优选含不稳定卤化物基团源的量为约 0.01mmol/g(颗粒的)-约 10mmol/g，更优选约 0.01mmol/g-约 5mmol/g。另外，含不稳定卤化物物质可通过用卤化剂如三溴化亚磷卤化 C-O 键而形成。

另外，本发明的改性颗粒可首先形成上述通式如式(I)的基团。优选，把含不稳定卤化物基的基团连到芳香基的间位或对位上，如果存在的话。然后通过上述参考专利或专利申请所述的重氮处理来把该基团连到颗粒上，其中以上述参考专利所述的方式重氮盐首先形成上述式中的一个基团。式中的这个基团然后可接着连到颗粒上。以一个不太优选的方式，本发明通式的基团

可通过颗粒中存在的羟基或羧基连到颗粒上。

另外，本发明的改性颗粒也可通过把含有至少一个烷氧基甲硅烷基、烷氧钛氧基或烷基锆氧基的含不稳定卤化物的基团连到颗粒(在这种特别的方法中，该颗粒优选是金属氧化物或金属氢氧化物或碳表面)上来形成。这个特别的实施方案把式(II)或(III)的基团连到颗粒上。

在另一个方法中，改性颗粒的制备可为：首先取出芳香基或烷基，并把其与含 $R^1CR^2R^3$ 的化合物反应，以形成上述通式的基团，除了存在-Q基外。换句话说，具有式 $A-R^1CR^2R^3$ 的基团首先形成，然后-Q基连到这个基团上以形成本发明式(I)的基团，然后该基团连到颗粒上。在这个方法中， R^2 和 R^3 优选为氢。

另外，本发明制备改性颗粒的方法也可分为三步法，其中A首先连到颗粒上，然后具有式 $R^1CR^2R^3$ 的基团可连到芳香或烷基上。然后在第三步骤中，-Q可连到 $R^1CR^2R^3$ 基团上。

式(II)的改性颗粒可以下列方式制备。含有至少一个碳相和至少一个含金属物质相的聚集体可如US专利申请08/828,725所述制备，该申请引入本文作为参考。含有至少一个碳相和至少一个含金属物质相的聚集体可如US5,904,762和5,877,238所述制备。然后可通过在介质中和混合中向聚集体加入偶联剂来让该颗粒或聚集体与偶联剂反应。然后，具有连上偶联剂的聚集体或颗粒可如上所述与含不稳定卤化物基团源反应。

对于上述反应，该反应应在足以在颗粒或聚集体上形成连接基团的温度下进行并反应足够的时间。通常该时间是约3分钟到约96小时，并优选约1小时至约24小时。

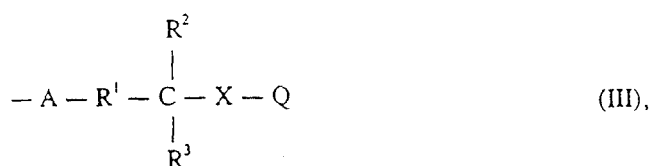
对于上述的改性颗粒，聚合物可连到这些连接上的基团上，方式为让这些改性颗粒或聚集体与可聚合单体如含乙烯基或二烯单体反应。这些单体的具体例子包括、但不限于：苯乙烯、异戊二烯、丁二烯、氯代甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸和丙烯酸酯及甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯。更具体的单体的例子包括但不限于：(甲基)丙烯酸羟烷基酯如(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯；(甲基)丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯；丙烯酸二甲基氨基乙基酯；2-丙烯酰基三甲基乙基氯化铵；丙烯酸氨基乙酯(aminoethyl acrylate)、丙烯腈；乙酸乙烯基酯等。两种或多种单体的混合物也可使用或顺序聚合。如果

介绍聚合物凝胶，那么单体或其部分优选是含卤化物的乙烯基单体或含二烯的单体(如氯甲基苯乙烯或乙烯基氯)。

聚合反应在允许单体聚合的条件下进行，从而形成一部分连到颗粒或聚集体上的连接基团。这些条件包括室温并可包括在溶剂、过渡金属卤化物和配合剂存在下，加热改性颗粒和单体到 80 °C 以上、优选约 120-150 °C。可通过降低温度来停止这个反应。加料顺序不重要，颗粒(如式(I)或(III))、配合供体、过渡金属卤化物可以任何顺序加入。预成形的过渡金属卤化物也可代替单独的组分加以使用。另外，配合供体和过渡金属卤化物可首先反应以形成配合物或该反应可现场进行。然后可把聚合物改性颗粒进行蒸馏、蒸汽汽提、或沉淀或其它已知的方法以除去残余的单体和溶剂。过渡金属卤化物的例子包括、但不限于卤化铜(I)、和过渡金属卤化物，其中金属是铜、铈、铁、镍、钴、钇、和钆。过渡金属卤化物的具体和优选的例子是卤化铜(I)。配合供体可是能与过渡金属配合从而为有效的卤原子转移促进剂的任何化合物。配合剂的例子包括但不限于：2,2'-双吡啶和其衍生物(如烷基取代的双吡啶)、三苯基膦的衍生物、和多配位基胺(其中氮原子优选被亚乙基或亚丙基单元隔开)。

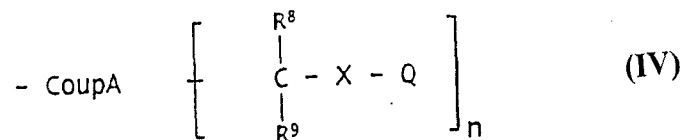
由此，聚合反应可制备改性颗粒或聚集体上任何链长的聚合物。例如，可制备平均分子量优选为约 500-约 1,000,000 的聚合物。平均分子量的其它范围包括但不限于约 500 至约 3,000，约 500 至约 2,000，约 500 至约 500,000，和约 1,000 至约 250,000。聚合物可为任何种类，如均聚物、共聚物、三聚物、或高级链聚合物。聚合物也可以是嵌段、接枝、或无规类聚合物。聚合物可是支化或未支化的。聚合物如梳状聚合物可形成或位于主聚合物链外，且这些聚合物可是任何种类的聚合物。具体的例子包括、但不限于：接枝到主聚合物链上的聚胺，如聚乙烯亚胺或聚氧亚烷基。形成的聚合物可是离子(如阳离子或阴离子)或非离子聚合物。聚合物的具体例子包括、但不限于：聚酰胺、聚丙烯酸、聚乙酸乙烯基酯、聚乙烯基醇、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑、和丙烯酰胺和其衍生物和其组合。

当发生聚合时，改性颗粒具有连有下式的基团：



其中取代基同于前面式(I), X 是由至少一种可聚合单体形成的聚合物。

类似的, 当通过引入一种或多种单体聚合具有式(II)基团的改性颗粒或聚集体时, 连到颗粒或聚集体的基团具有下式:



其中取代基同于前面式(II), X 是由至少一种可聚合单体形成的聚合物。

在上述含有不稳定卤化物基的基团中, 本领域技术人员可通过已知的方法根据本发明对含有不稳定卤化物基团的改性颗粒或集体进行封端。具体地, 卤化物基团可用质子代替, 进行歧化, 或通过基团转移用化学基团来代替等。例如, 卤化物基团可用羟基代替。对卤化物基团的封端或除去和用其它基团代替或对其进行封端可通过 Advanced Organic Chemistry, J. March, Wiley, 4th, Ed. (1992), P 370 所述的方法进行, 其全文引入本文作为参考。

本发明的改性颗粒可形成聚合物组合物的一部分, 并可与聚合物组合物常用和常见的其它组分一起存在。

本文所述的颗粒可如本文所述的改性, 也可如 US 专利申请 08/962,244 和 1998 年 6 月 3 日提交题为“制备连有稳定自由基的颗粒的方法”的申请中所述的进行改性, 所有这些引入本文作为参考。更具体地, 颗粒可两次或多次改性以具有连到其上的式(I)-(IV)基团, 还具有连到其上含不稳定卤化物基的基团, 如上述参考专利所述的式(I)-(IV)的基团。可以任何顺序或同时把单体聚合到连到颗粒上的多个基团上。

本发明的改性颗粒可用于各种应用中。例如, 可用于涂料配料或组合物、或油墨配料或组合物、或调色剂配料或组合物, 如印刷油墨和喷墨油墨、调色剂、汽车涂料等。另外, 改性颗粒也可用作如聚合物组合物的组合物的增强剂, 还可用作冲击改性剂, 或用于提高聚合物组合物相容性的试剂。

更具体地, 增强的弹性体组合物包括轮胎、胶管、挤出型材、密封件、垫片、隔振装置, 以及多相弹性体共混组合物中单一弹性体相的特定增强; 热塑料组合物如聚烯烃、聚苯乙烯、聚丙烯酸类、聚酯类和聚酰胺类、热塑料弹性体和热塑性烯烃的增强; 热固性组合物如丙烯酸类的增强; 热塑料组合物、涂料、热塑性弹性体和交联组合物的冲击改性; 作为固体相有机合成

的合成载体；作为有机组分和无机组分的流出物的萃取处理的载体或介质；作为催化剂载体；和/或作为含水物质或烃物质的超吸收剂，如用于卫生用品、植物的生长介质。

本发明的改性颗粒可加入并形成弹性体组合物的一部分。其它弹性体组合物的常规组分也可存在，如偶联剂等。

本文所用的偶联剂包括但不限于：能偶合填料如炭黑或氧化硅到具有一个官能基(其连到颗粒上，另一个官能基连到弹性体上)的弹性体上的化合物。希望把用于将氧化硅或炭黑偶联到弹性体上的偶联剂用于硅处理炭黑中。可用的偶联剂包括但不限于：硅烷偶联剂如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷(Si-69)、3-氰硫基丙基-三乙氧基硅烷(Si-264, 购自于 Degussa AG, Germany), γ -巯基丙基-三甲氧基硅烷(A189, 购自于 Unio Carbide Coprp., Danbury, Connecticut)；锆酸酯偶联剂如二新链烷醇二(3-巯基)丙酸-O 锆(NZ-66A, 购自于 Sumitomo Chemical Co., Japan)；钛酸酯偶联剂；硝基偶联剂如 N,N'-双(2-甲基-2-硝丙基)-1,6-二氨基己烷(sumifine 1162, 购自 Sumitomo chemical Co. Japan)；聚烷基硅氧烷(如购自于 Yokahama Rubber Co.Ltd., Japan 的 Zeruma)和前述的任意的混合物。偶联剂可以与适宜载体的混合物形式提供，如 X50-5，其为 Si-69 和 N350 炭黑(购自于 Degussa AG)的混合物形式。

本发明的弹性体组合物可从本发明的改性颗粒通过与包括可用于配混炭黑的任何弹性体配混而制备。

任何适宜的弹性体可与改性颗粒配混以提供本发明的弹性体配混物。这些弹性体包括、但不限于：1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、丙烯腈、乙烯和丙烯的均聚或共聚物。优选该弹性体的由示差扫描量热法(DSC)测得的玻璃转变温度为约-120℃-约0℃。例子包括、但不限于：苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、和其充油衍生物。也可使用前述任一种的共混物。

适宜用于本发明的橡胶是天然橡胶和其衍生物，如氯化橡胶和环氧化橡胶。本发明的改性颗粒也可与合成橡胶一起使用，这些橡胶例如约10至约70%重量的苯乙烯和约90至30%重量的丁二烯的共聚物(如19份苯乙烯和81份丁二烯的共聚物、30份苯乙烯和70份丁二烯的共聚物、43份苯乙烯和57份丁二烯的共聚物、50份苯乙烯和50份丁二烯的共聚物)；共轭二烯

的聚合物和共聚物如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯等、和这些共轭二烯与含乙烯基的与其可聚合单体的共聚物，这些单体如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、丙烯腈、2-乙烯基-吡啶、5-甲基-2-乙烯基吡啶、5-乙基-2-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、烷基取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙烯酮、甲基异丙烯基酮、甲基乙烯基醚、 α -亚甲基羧酸和其酯和其酰胺如丙烯酸、甲基丙烯酸、和二烷基丙烯酸酰胺；乙烯和其它高级 α 烯烃如丙烯、丁烯、戊烯、己烯和辛烯的共聚物也适宜用于本发明。可使用的其它单体包括降冰片烯和六-1,5-二烯等。

因此，本发明的橡胶组合物可含有一种或多种弹性体、固化剂、增强填料、偶联剂，和非必要的各种加工助剂、油增量剂、和抗氧剂。除了上述的例子，弹性体包括但不限于：由 1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、丙烯腈、乙烯、丙烯等制备的聚合物(如均聚聚、共聚物、和三元共聚物)。优选这些弹性体的由 DSC 测得的玻璃化转变点为约 -120°C 和约 0°C 。这些弹性体的例子包括聚(丁二烯)、聚(苯乙烯-丁二烯)共聚物和聚(异戊二烯)。

本发明所公开的弹性体组合物包括、但不限于：硫化橡胶组合物(VR)、热塑性硫化橡胶(TPV)、热塑性弹性体(TPE)、和热塑性聚烯烃(TPO)。TPV、TPE 和 TPO 也可通过挤出和模制几次后不损失性能的能力来对其进一步分类。弹性体组合物可包括一种或多种固化剂，如硫、硫供体、活化剂、促进剂、过氧化物、和其它用来有助于弹性体组合物硫化的体系。

得到的含有本发明聚集体和非必要地含有一种或多种偶联剂的弹性体配混物可用于各种弹性体产品，如胎面配混物、内胎面配混物、轮胎侧壁配混物、电线包皮(wire skim)、内衬配混物、珠粒料、顶点料(apex)、任何用于汽车轮胎的帘布层和其它部件的配混物、工业橡胶产品、密封带、计时带、能量传输带和其它橡胶产品。

在本发明的一个实施方案中，含有至少一种本发明改性颗粒的本发明的弹性体组合物，在 650°C 的氮气热解后，其总残余量可为约 1 %-约 60 % 重量。

对于本发明，油墨包括至少一种聚合封端的改性颗粒和至少一种油墨载色剂。喷墨配料包括至少一种聚合封端的改性颗粒和至少一种喷墨载色剂。通常，WO 97/47699 中所述的对应于涂料和油墨的配料可用于本发明中，然

而, 加入了本发明的改性颗粒。涂料配料包括至少一种聚合封端的改性颗粒和至少一种适宜溶剂。其它常规的添加剂可加入到涂料配料中, 如粘合剂。

这些配料的每一种可含有其它的常规着色剂和其它的非必要的常规组分或添加剂, 如 US5,571,311, 5,672,198, 5,266,361, 5,707,432 中所述的如湿润剂、粘合剂、染料、杀虫剂、表面活性剂、渗透剂。所有专利全文引入作为参考。

调色剂包括至少一种聚合封端的改性颗粒和树脂颗粒。

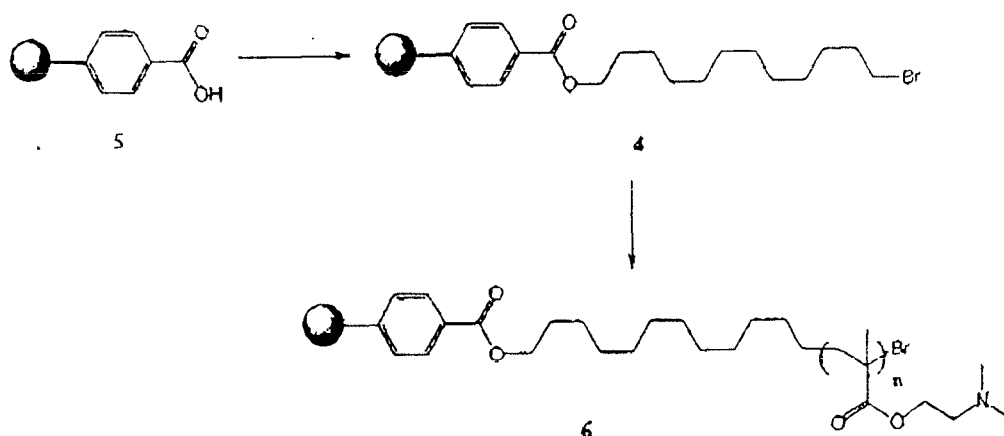
调色剂的常规和标准的组分或添加剂, 如 US 专利 5,278,018, 5,275,900, 5,695,899 和 5,116,712 中所述的那些组分可用于本发明中, 这些专利全文引入作为参考。调色剂可为带正电或带负电的调色剂组合物。

在加入本发明的改性颗粒的各种产品中, 也可存在一种或多种其它颗粒, 例如碳产品(炭黑)、金属氧化物(如氧化硅、氧化锌、氧化铝)、金属硅酸盐(如粘土、硅酸铝、硅酸钙、硅酸镁)、改性氧化硅。连有有机基团的改性碳产品、含有至少一个碳相和至少一个含硅物质相(非必要地连有有机基团)的改性碳产品、至少部分涂有氧化硅的炭黑、或其任意的组合。在任何所述的产品中, 一种以上的本发明改性颗粒可丰在上述的各种产品中。

通过下列实施例更进一步说明本发明, 这些实施例仅是对本发明的举例。

实施例

实施例 1



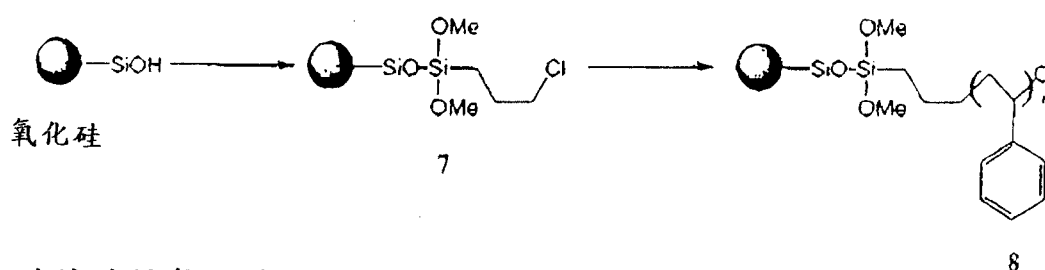
溴改性炭黑 4

向甲苯(250mL)中的苯甲酸 Vulcan® 7H 改性炭黑 5(50g, 0.02mol)的溶液中加入溴十二烷醇(10.6g, 0.04mol)和对甲苯磺酸(3.8g, 0.02mol)。在 Dean &

Stark 捕集器中在氮气下把该混合物加热到回流 18 小时。把该混合物过滤并用甲苯洗涤($3 \times 100\text{mL}$)并在 70°C 真空炉中干燥 12 小时。

聚(甲基丙烯酸酯)改性炭黑 6

向甲苯(25mL)中的改性炭黑 5($5\text{g}, 0.002\text{mol}$)的溶液中加入氯化铜(I)(0.05g)、2,2'-双吡啶(0.16g)和甲基丙烯酸(2-二甲基氨基)乙基酯(4mL)。在氮气下在 130°C 下把该混合物加热 72 小时、把该混合物过滤并用甲醇洗涤。把残余物在索格斯利特萃取器中用热甲醇进一步萃取 72 小时、接着用甲苯在索格斯利特萃取器萃取。

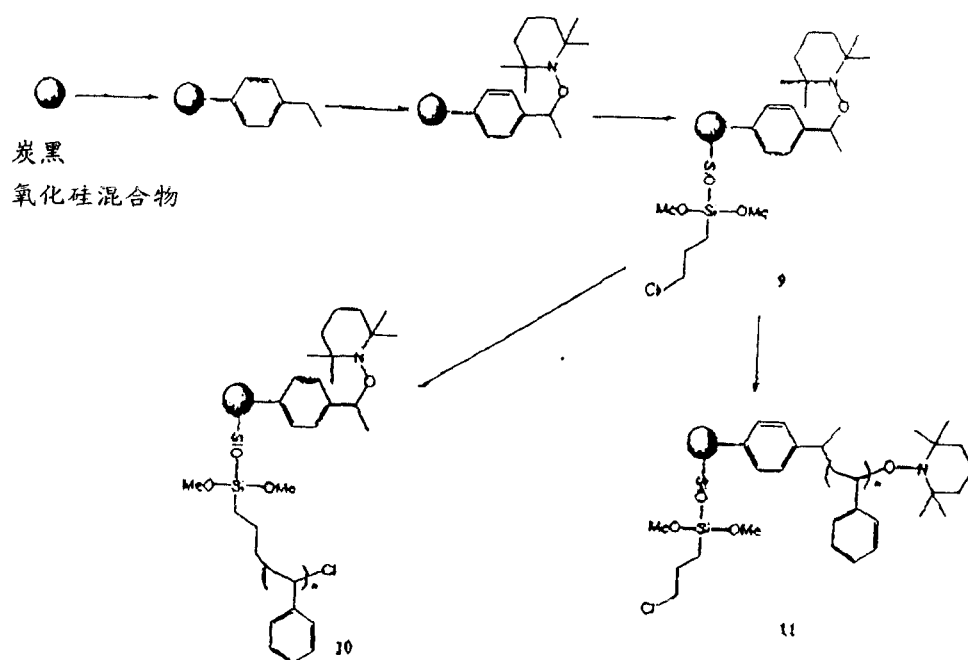


硅烷改性氧化硅 7

把硅烷改性的氧化硅(100g)悬浮在 10:1 丙酮水混合物中,并用氢氧化钠调节成 pH 8。加入氯丙基三甲氧基硅烷($7.9\text{g}, 0.04\text{mol}$),并在 50°C 氮气下把该溶液加热 4 小时。把该混合物过滤并用水(4×200)和丙酮($4 \times 200\text{mL}$)洗涤。

苯乙烯改性氧化硅 8

向甲苯(25mL)中的氧化硅($5\text{g}, 3.75\text{mmol}$)的溶液中加入氯化铜(I)($20\text{mg}, 0.19\text{mmol}$)、2,2'-双吡啶($60\text{mg}, 0.38\text{mmol}$)和苯乙烯($8.6\text{mL}, 75\text{mmol}$)。在氮气下在 130°C 下把该混合物加热 72 小时并过滤。把残余物用甲醇洗涤($3 \times 200\text{mL}$)并在索格斯利特萃取器中用甲苯萃取 72 小时。



苯乙烯改性硅处理炭黑(氧化硅相)10

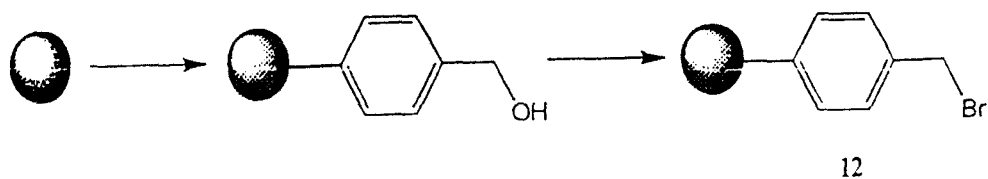
向苯乙烯(20mL)中的硅处理炭黑的卤化 TEMPO 加成物 9(5g,1.25mmol)的溶液中加入氯化铜(I)(60mg, 0.6mmol)、2,2'-双吡啶(200mg,1.27mmol)。在氮气下在 90 °C 把该混合物加热 72 小时、溶解在二氯甲烷中、沉淀入甲醇中并在真空烘箱中干燥过夜。

苯乙烯改性(碳相)11

把苯乙烯(20mL)中的硅处理炭黑的卤化 TEMPO 加成物 9(5g,1.25mmol)的溶液在氮气下在 130 °C 下加热 72 小时、溶解在二氯甲烷中、沉淀入甲醇中并在真空烘箱中干燥过夜。

混合的 TEMPO/硅烷改性炭黑 9

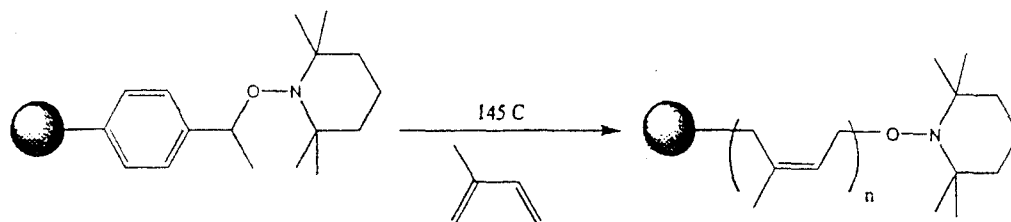
用 US 专利申请 08/968,299(引入本文作为参考)所述方法使用 TEMPO 部分对两相氧化硅/炭黑颗粒的碳相进行改性。把这些颗粒(25g)悬浮在丙酮/水(10:1, 150mL)溶液中,并用氢氧化钾调节 pH 至 8.0。然后滴加氯丙基三甲氧基硅烷(4mL,过量)并在氮气 50 °C 下加热该溶液 4 小时。当冷却时,把该悬浮液过滤并且丙酮(3 × 100mL)和水(3 × 100mL)洗涤,并在 40 °C 的真空烘箱中干燥过夜。



溴改性的炭黑 12

向在干己烷(50mL)中的苄基醇 Vulcan 7H® 改性炭黑的冷却溶液(0 °C)中滴加三溴化磷(0.4mL, 4mmol)。把该溶液搅拌 5 分钟, 之后除去冰浴, 并再搅拌 30 分钟。慢慢加入甲醇(0.5mL), 接着慢慢加入碳酸氢钠(饱和水溶液, 2mL)和盐水(饱和水溶液, 2mL)。把悬浮液过滤并用水(3 × 100mL)和甲醇(3 × 100mL)洗涤, 然后把生成的固体物在 40 °C 的真空烘箱中干燥过夜。

实施例 2



实施例:

在 Parr 压力容器中把异戊二烯(300mL)加入到 TEMPO 改性 V7H(20g, 0.35mmol/g)中。把反应器密封、脱气并用氩加压。把该混合物加热至 145 °C, 加热 18 小时。把生成的黑色悬浮液沉淀入快速搅拌的甲醇中并过滤分离。黑色固体在 70 °C 下干燥。

分析:

48.32%异戊二烯(TGA)

Tg(起始)=-59.25 °C

本发明的其它实施方案在本领域技术人员考虑了本文所公开的说明书和实施例后是显而易见的。应懂得说明书和实施例仅是示例性的, 本发明的真正范围和精神由下列权利要求所定义。