



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103209998 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 17

- 
- (21) 申请号 201180055292. 3 *C08L 15/00* (2006. 01)  
(22) 申请日 2011. 11. 10 *C08F 2/38* (2006. 01)
- (30) 优先权数据  
10191348. 1 2010. 11. 16 EP
- (85) PCT申请进入国家阶段日  
2013. 05. 16
- (86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2011/069856 2011. 11. 10
- (87) PCT申请的公布数据  
W02012/065902 DE 2012. 05. 24
- (71) 申请人 朗盛德国有限责任公司  
地址 德国莱沃库森
- (72) 发明人 诺贝特·施泰因豪泽
- (74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240  
代理人 余刚 张英
- (51) Int. Cl.  
*C08C 19/44* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页

---

(54) 发明名称

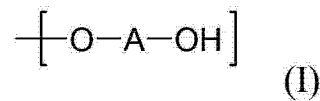
含醚的甲醇封端的聚合物

(57) 摘要

本发明涉及由末端基反应性聚合物, 它们在链的末端具有一个具有以下化学式 (I) 的含醚的甲醇基团, 在所述化学式中, A 是一个二价的有机基团, 该有机基团除杂原子, 如 O、N、S、Si 外可以

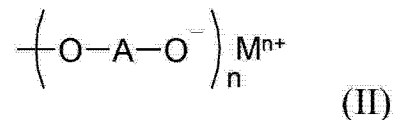
包括 C 和 H。 
$$\left[ \text{O}-\text{A}-\text{OH} \right] \quad (\text{I})$$

1. 由末端基团功能化的聚合物,其特征在于这些聚合物在链的末端具有一个具有以下化学式 (I) 的含醚的甲醇基团:



其中 A 是一个二价的有机部分,该有机部分不但可以包括 C 和 H 而且还包括杂原子,如 O、N、S、Si。

2. 根据权利要求 1 所述的由末端基团功能化的聚合物,其特征在于这些聚合物的末端基团采取具有以下化学式 (II) 的金属盐的形式:



其中,

A 是一个二价的有机部分,该有机部分不但可以包括 C 和 H 而且还包括杂原子,如 O、N、S、Si,

n 是一个从 1 至 4 的整数,

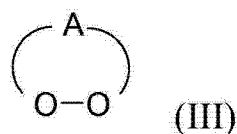
M 是化合价从 1 至 4 的一种金属或半金属,优选 Li、Na、K、Mg、Ca、Fe、Co、Ni、Al、Nd、Ti、Si、Sn。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的由末端基团功能化的聚合物,其特征在于这些聚合物是二烯聚合物或是通过二烯与乙烯基芳香族单体的共聚作用可获得的二烯共聚物。

4. 根据权利要求 3 所述的由末端基团功能化的聚合物,其特征在于该二烯聚合物是一种聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯-异戊二烯共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物或丁二烯-异戊二烯-苯乙烯三聚物。

5. 根据权利要求 4 所述的由末端基团功能化的聚合物,其特征在于使用一种或多种环过氧化物作为功能化试剂。

6. 根据权利要求 5 所述的由末端基团功能化的聚合物,其特征在于这些环过氧化物是具有以下通式 (III) 的化合物:



其中 A 是一个二价的有机部分,该有机部分不但可以包括 C 和 H 而且还包括杂原子,如 O、N、S、Si。

7. 根据权利要求 6 所述的由末端基团功能化的聚合物,其特征在于这些聚合物的平均摩尔质量(数均)是从 10 000g/mol 至 2 000 000g/mol,优选从 100 000g/mol 至 1 000 000g/mol。

8. 根据权利要求 7 所述的由末端基团功能化的聚合物,其特征在于这些聚合物的玻璃化转变温度是从  $-110^{\circ}\text{C}$  至  $+20^{\circ}\text{C}$ ,优选从  $-110^{\circ}\text{C}$  至  $0^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的由末端基团功能化的聚合物,其特征在于这些聚合物的门尼粘度  $[\text{ML}1+4(100^{\circ}\text{C})]$  是从 10 至 200 门尼单位,优选从 30 至 150 门尼单位。

10. 环过氧化物作为功能化试剂用于生产根据权利要求 1 或 2 所述的由末端基团功能化的聚合物的用途。

11. 用于生产由末端基团功能化的聚合物的方法,其特征在於向具有反应性聚合物链末端的聚合物中加入一种或多种环过氧化物(功能化试剂)。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在於该功能化试剂的加入发生于聚合反应结束之后。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在於使用过量的功能化试剂。

14. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在於使用化学计算量值的或亚化学计算量值的功能化试剂。

15. 根据权利要求 13 和 14 中任一项所述的方法,其特征在於功能化试剂的量基于具有反应性聚合物链末端的聚合物的量是按重量计从 0.005% 至 2%,优选按重量计从 0.01% 至 1%。

16. 根据以上权利要求中任一项所述的方法,其特征在於偶联试剂被用于和反应性聚合物链末端进行的反应。

17. 根据以上权利要求中任一项所述的由末端基团功能化的聚合物用于生产可固化的橡胶组合物的用途。

18. 根据权利要求 17 所述的可固化的橡胶组合物,其特征在於它们包括抗氧化剂、油、填充剂、橡胶和 / 或橡胶助剂。

19. 可固化的橡胶组合物,包括具有化学式 (I) 或 (II) 的末端基团的、由末端基团功能化的聚合物。

20. 根据权利要求 19 所述的可固化的橡胶组合物用于生产轮胎、特别是轮胎胎面的用途。

21. 根据权利要求 19 所述的可固化的橡胶组合物用于生产模制品的用途,特别是电缆护套、软管、传动皮带、运输带、压辊包覆物、鞋底、密封圈以及阻尼元件。

22. 根据权利要求 20 可获得的轮胎。

23. 根据权利要求 21 可获得的模制品。

## 含醚的甲醇封端的聚合物

[0001] 本发明涉及由末端基团功能化的聚合物,并且涉及它们的生产以及用途。

[0002] 轮胎胎面的重要的所希望的特性是对干和湿表面的良好的附着性、低的滚动阻力、以及还有高的耐磨性,但是非常难以改进轮胎的抗滑性而同时不损害滚动阻力以及耐磨性。低的滚动阻力对于低的燃料消耗量是重要的,并且高的耐磨性对于高的轮胎寿命是决定性因素。

[0003] 轮胎胎面的抗湿滑性以及滚动阻力高度取决于在生产混合物时所使用的橡胶的动态力学特性。在较高温度(60° C至100° C)下具有高回弹性的橡胶被用于轮胎胎面以便减小滚动阻力。在另一方面,在低温(0° C至23° C)下具有高的阻尼因子并且相应地具有在从0° C至23° C的范围内的低回弹性的橡胶对于改进抗湿滑性是有利的。为了符合多种需求的这种综合性组合,该轮胎胎面使用由不同橡胶制成的混合物。通常使用的这些混合物由一种或多种具有相对较高的玻璃化转变温度的橡胶(例如苯乙烯-丁二烯橡胶)以及一种或多种具有相对较低的玻璃化转变温度的橡胶(例如具有高的1,4-顺式含量的聚丁二烯或具有低的苯乙烯含量以及低的乙烯基含量的苯乙烯-丁二烯橡胶或具有中等的1,4-顺式含量以及低的乙烯基含量的在溶液中生成的聚丁二烯)制成。

[0004] 含有双键的阴离子聚合的溶液橡胶(例如溶液聚丁二烯和溶液苯乙烯-丁二烯橡胶)对于生产具有低的滚动阻力的轮胎胎面而言具有超越相应的乳液橡胶的优点。这些优点除其他之外在于乙烯基含量和玻璃化转变温度以及与之相关的分子支化的可控性。这导致了在轮胎的耐湿滑性和滚动阻力之间的关系上特别实用的优点。对轮胎胎面中的能量消散并且因此对滚动阻力的显著贡献来自于自由的聚合物链末端以及来自于由在轮胎胎面混合物中使用的填充剂(大多数是硅石和/或碳黑)形成的填充剂网络的可逆的形成和断开。

[0005] 在聚合物链末端上官能团的引入允许所述链末端与填充剂表面的物理或化学连接。这导致其运动的自由受限,并且因此当使轮胎胎面经受动态应力时导致减小的能量消散。同时,所述官能末端基团可以改进填充剂在轮胎胎面中的分散,并且这可以导致填充剂网络的弱化并且因此导致滚动阻力的进一步减小。

[0006] 因此,发展了用于末端基团的改性的多种方法。作为举例,EP 0 180 141 A1描述了使用4,4'-二(二甲氨基)苯甲酮或N-甲基己内酰胺作为功能化试剂。环氧乙烷和N-乙烯基吡咯烷酮同样是从EP 0 864 606 A1中已知的。US 4,417,029列出了多种其他可能的功能化试剂。

[0007] 在硅上具有总共至少两个卤素取代基和/或烷氧基取代基和/或芳氧基取代基的硅烷对于二烯橡胶的末端基团的功能化特别具有良好的实用性,因为在Si原子上的上述取代基之一可以容易地由一个阴离子的二烯聚合物链末端替代,并且在Si上的其他一个或多个上述取代基是作为官能团可得的,它们(可任选地在水解之后)可以与轮胎胎面混合物的填充剂相互作用。这种类型的硅烷的例子见于US 3,244,664、US 4,185,042、以及EP 0 890 580 A1。

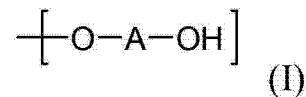
[0008] 然而,上述功能化试剂中有许多都有缺点,例如在处理溶剂中差的溶解性、高的毒

性或高的挥发性,并且这可以导致返回的溶剂被污染。此外,所述功能化试剂中有多种可以与多于一种阴离子聚合物链末端进行反应,并且这可以导致经常为破坏性的并且难以控制的偶联反应。对于上述硅烷而言尤其是这样。这些同样具有其他缺点:所述硅烷与阴离子聚合物链末端的反应包括组分(如卤化物或烷氧基基团)的开裂(cleavage)并且后者很容易转化为醇。卤化物促进腐蚀;醇可以导致处理溶剂的污染。使用硅烷作为功能化试剂的另外的缺点在于:在功能化过程之后,所得的硅氧烷封端的聚合物可以通过 Si-OR 基团的方式(或在 Si-OR 基团水解之后通过 Si-OH 基团的方式)在聚合物链末端偶联,其中形成了 Si-O-Si 键,并且这导致在进行处理和储存过程中橡胶粘度上的不希望增加。已经描述了多种用于在硅氧烷封端的聚合物中降低所述粘度增加的方法,例子是加入基于酸和酰基卤的稳定试剂(EP 0 801 078 A1)、加入硅氧烷(EP 1 198 506 B1)、加入长链的醇(EP 1 237 934 B1)、以及加入用于 pH 控制的试剂(EP 1 726 598)。

[0009] 因此一个目的是提供由末端基团功能化的并且不具有现有技术的缺点的聚合物,这些缺点的例子是针对该功能化试剂中多个阴离子聚合物链末端的反应、问题性组分的消除、以及在进行处理和储存过程中偶联而形成 Si-O-Si 键。

[0010] 由末端基团功能化的聚合物被提出用于解决所述问题并且在聚合物链末端具有一个具有以下化学式 (I) 的含醚的甲醇基团:

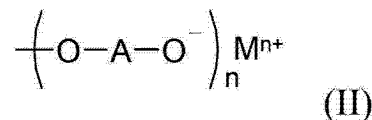
[0011]



[0012] 其中 A 是一个二价的有机部分,该有机部分不但可以包括 C 和 H 而且还包括杂原子,如 O、N、S、Si。

[0013] 由末端基团功能化的根据本发明的聚合物优选可以采取具有为化学式 (II) 的末端基团的金属盐的形式:

[0014]



[0015] 其中

[0016] A 是一个二价的有机部分,该有机部分不但可以包括 C 和 H 而且还包括杂原子,如 O、N、S、Si,

[0017] n 是一个从 1 至 4 的整数,

[0018] M 是化合价从 1 至 4 的一种金属或半金属,优选 Li、Na、K、Mg、Ca、Fe、Co、Ni、Al、Nd、Ti、Si、Sn。

[0019] 用于生产由末端基团功能化的根据本发明的聚合物的优选的聚合物是二烯聚合物以及由二烯与乙烯基芳香族单体的共聚作用可获得的二烯共聚物。

[0020] 优选的二烯是 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1-苯基-1,3-丁二烯和 / 或 1,3-己二烯。特别优选的是使用 1,3-丁二烯和 / 或异戊二烯。

[0021] 可以使用的乙烯基芳香族共聚单体的例子是邻、间和 / 或对甲基苯乙烯,对叔丁基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯和 / 或二乙烯基萘。特别优

选使用苯乙烯。

[0022] 这些聚合物优选通过阴离子溶液聚合作用或通过使用配位催化剂的聚合作用来生产。在这一背景下的配位催化剂是指齐格勒-纳塔催化剂或单金属催化剂体系。优选的配位催化剂是基于 Ni、Co、Ti、Zr、Nd、V、Cr、Mo、W 或 Fe 的那些。

[0023] 用于阴离子溶液聚合方法的引发剂是基于碱金属或碱土金属的那些,例如甲基锂、乙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、戊基锂、正己基锂、环己基锂、辛基锂、癸基锂、2-(6-锂-正己氧基)四氢吡喃、3-(叔丁基二甲基硅氧烷基)-1-丙基锂、苯基锂、4-丁基苯基锂、1-萘基锂、对甲苯基锂、仲胺的氨基锂,例如吡咯酰胺锂、哌啶酰胺锂、六亚甲基酰亚胺锂、二苯基氨基锂。这些氨基锂还可以通过一种有机锂化合物与仲胺的反应在位生产。还有可能使用二-和多功能的有机锂化合物,例如 1,4-二锂丁烷、以及哌嗪酰胺二锂。优选的是使用正丁基锂和仲丁基锂。

[0024] 还有可能使用已知的用于聚合物的微观结构的无规化剂以及控制剂,例如乙醚、二正丙基醚、二异丙基醚、二正丁基醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二正丁基醚、乙二醇二叔丁基醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丁基醚、二乙二醇二叔丁基醚、2-(2-乙氧基乙氧基)-2-甲基丙烷、三乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙基四氢呋喃基醚、己基四氢呋喃基醚、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷、二氧六环、三甲胺、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、1,2-二哌啶基乙烷、1,2-二吡咯基乙烷、1,2-二吗啉基乙烷,以及还有醇、酚、羧酸、以及磺酸的钾和钠盐。

[0025] 作为举例,在 I. Franta 弹性体和橡胶复合材料(Elastomers and Rubber Compounding Materials);Elsevier 1989, pp. 113-131, 在 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie[有机化学方法],蒂姆出版社,斯图加特(Thieme Verlag, Stuttgart),1961,卷 XIV/1, pp. 645-673, 或者卷 E 20 (1987), pp. 114-134 以及 pp. 134-153, 以及还在综合高分子科学,卷 4, 部分 II (塔格曼出版公司,牛津 1989), pp. 53-108 中,这种类型的溶液聚合法是已知的并且被描述。

[0026] 优选的二烯均-和共聚物优选在一种溶剂中生产。用于聚合方法的优选的溶剂是惰性非质子溶剂,例如链烷烃类,如同分异构的丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷以及癸烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷或 1,4-二甲基环己烷、或芳香族烃类,如苯、甲苯、乙苯、二甲苯、二乙苯或丙苯。这些溶剂可以单独地或组合使用。优选的是环己烷以及正己烷。同样有可能与极性溶剂共混。

[0027] 用于根据本发明的方法的溶剂的量通常是基于 100g 所使用的单体的总量从 100g 至 1000g, 优选从 200g 至 700g。然而,还有可能在不存在溶剂时将所使用的单体进行聚合。

[0028] 在用于进行聚合过程的可能的的方法中,单体和溶剂被用作初始进料,并且然后通过添加引发剂或催化剂来引发聚合过程。还有可能在进料过程中将这些材料进行聚合,在该过程中将单体和溶剂加入聚合反应器中,其中该引发剂或催化剂被用作初始进料或与单体和溶剂一起加入。存在可能的变体,例如使用溶剂作为反应器中的初始进料,加入引发剂和催化剂,并且之后加入单体。还有可能连续地操作该聚合过程。在所有情况下,有可能在聚合过程的过程中或结束时加入另外的单体以及溶剂。

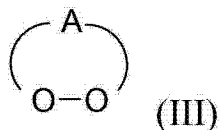
[0029] 聚合时间可以从几分钟至数小时而宽泛地变化。聚合时间通常是约 10 分钟至 8 小时, 优选从 20 分钟至 4 小时。聚合过程可以在环境压力或在升高的压力(从 1 至 10 巴)

下进行。

[0030] 出人意料地,已经发现使用一种或多种环过氧化物作为功能化试剂可以生产由末端基团功能化的并且不具有现有技术的缺点的聚合物。作为举例,没有偶联过程通过对于该功能化试剂的多重反应发生在,没有问题性组分裂解(cleavage)的发生,并且也没有偶联通过形成 Si-O-Si 键在进行处理(work-up)和储存过程中发生。

[0031] 环过氧化物是具有以下通式 (III) 的化合物:

[0032]



[0033] 其中,

[0034] A 是一个二价的有机部分,该有机部分不但可以包括 C 和 H 而且还包括杂原子,如 O、N、S、Si。

[0035] 具有化学式 (III) 的化合物的例子是:

[0036] 二甲基二氧杂环丙烷

[0037]



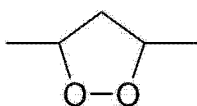
[0038] 1,2-二氧戊环

[0039]



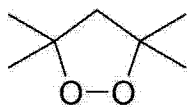
[0040] 3,5-二甲基-1,2-二氧戊环

[0041]



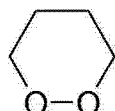
[0042] 3,3,5,5-四甲基-1,2-二氧戊环

[0043]



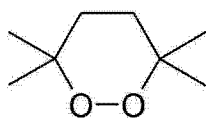
[0044] 1,2-二氧六环

[0045]



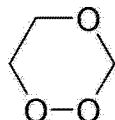
[0046] 3,3,6,6-四甲基-1,2-二氧六环

[0047]



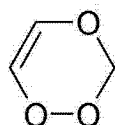
[0048] 1, 2, 4- 三氧杂环己烷

[0049]



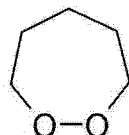
[0050] 1, 2, 4- 三氧杂环己烯 (1, 2, 4-Trioxine)

[0051]



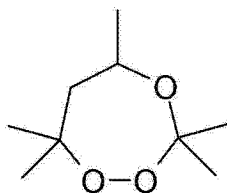
[0052] 1, 2- 二氧杂环庚烷

[0053]



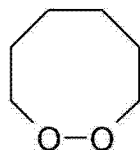
[0054] 3, 3, 5, 5, 7, 7- 五甲基 -1, 2, 4- 三氧杂环庚烷

[0055]



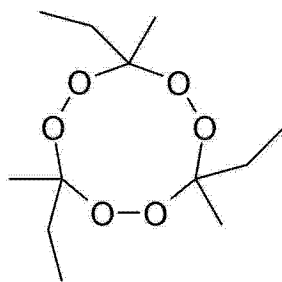
[0056] 1, 2- 二氧杂环辛烷

[0057]



[0058] 3, 6, 9- 三乙基 -3, 6, 9- 三甲基 -1, 4, 7- 三过氧壬烷

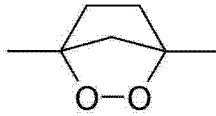
[0059]



[0060] 1, 4- 二甲基 -2, 3- 二氧杂二环 [2. 2. 1] 庚烷

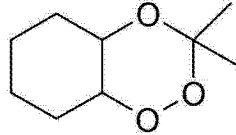


[0061]



[0062] 六氢 -3,3- 二甲基 -1,2,4- 苯并三氧杂环己烯

[0063]



[0064] 已经发现,由末端基团功能化的根据本发明的聚合物可以通过反应性聚合物链末端与环过氧化物的反应以及任选的随后的末端醇盐基团的质子化作用以给出醇盐而产生。

[0065] 因此本发明还提供了环过氧化物作为功能化试剂用于生产由末端基团功能化的、具有化学式 (I) 或 (II) 的末端基团的根据本发明的聚合物的用途。

[0066] 根据本发明的聚合物的平均摩尔质量(数均)是优选从 10 000g/mol 至 2 000 000g/mol,优选从 100 000g/mol 至 1 000 000g/mol,并且这些聚合物的玻璃化转变温度是从  $-110^{\circ}\text{C}$  至  $+20^{\circ}\text{C}$ ,优选从  $-110^{\circ}\text{C}$  至  $0^{\circ}\text{C}$ ,并且这些聚合物的门尼粘度 ML 1+4 ( $100^{\circ}\text{C}$ ) 是从 10 至 200 门尼单位,优选从 30 至 150 门尼单位。

[0067] 本发明进一步提供了一种用于生产由末端基团功能化的根据本发明的聚合物的方法,其中将处于纯的材料、溶液或悬浮液的形式具有化学式 (III) 的一种或多种化合物添加至具有反应性聚合物链末端的聚合物中。该添加优选在聚合反应结束之后进行;然而,它还可以在完成单体转化之前发生。具有化学式 (III) 的化合物与具有反应性聚合物链末端的聚合物的反应在通常用于聚合反应的温度下发生。用于根据化学式 (III) 的化合物与反应性聚合物链末端的反应的反应时间可以从几分钟至数小时。

[0068] 所述化合物的量可以按如下方式进行选择:所有反应性聚合物链末端都与具有化学式 (III) 的化合物进行反应,或者可以使用亚化学计量的所述化合物。根据化学式 (III) 的化合物的用量可以覆盖宽的范围。优选的量是基于聚合物的量按重量计从 0.005% 至 2%,特别是按重量计从 0.01% 至 1%。

[0069] 除了根据化学式 (III) 的化合物之外,还有可能使用典型地用于阴离子二烯-聚合反应过程的偶联试剂用于和反应性聚合物链末端进行的反应。这些偶联试剂的例子是四氯化硅、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、四氯化锡、二氯化二丁基锡、四烷氧基硅烷、乙二醇二甘油醚以及 1,2,4-三(氯甲基)苯。这些偶联试剂可以在具有化学式 (III) 的化合物之前、与它们一起、或在它们之后加入。

[0070] 在加入具有化学式 (III) 的组分以及任选地偶联试剂之后,优选在根据本发明的含醚的、甲醇封端的聚合物的处理之前或过程中加入常规的抗氧化剂,如立体受阻的酚类、芳香族胺类、亚磷酸酯、以及硫醚。还有可能加入用于二烯橡胶的常规增量油类,例如 DAE (蒸馏芳香族提取物) 油剂类、TDAE (经处理的蒸馏芳香族提取物) 油剂类、MES (温和(Mild)的提取的溶剂化物) 油剂类、RAE (剩余芳香族提取物) 油剂类、TRAЕ (经处理的剩余芳香族提取物) 油剂类、以及环烷的以及重环烷的油剂类。还有可能加入填充剂(如碳黑和硅石),以及橡胶和橡胶助剂。

[0071] 该溶剂可以通过常规的方法如蒸馏、蒸汽汽提、或施加真空(可任选地在升高的温度下)从聚合过程中移除。

[0072] 本发明进一步提供了由末端基团功能化的根据本发明的聚合物用于生产可固化的橡胶组合物的用途。

[0073] 优选的是所述可固化的橡胶组合物包括另外的橡胶、填充剂、橡胶化工产品、加工助剂以及增量油。

[0074] 另外的橡胶的例子是天然橡胶以及还有合成橡胶。这些的量(至它们存在的程度)基于混合物中的聚合物的总量通常在按重量计从 0.5% 至 95%、优选按重量计从 10% 至 80%。而另外加入的橡胶的量又取决于根据本发明的橡胶组合物的各自预期的用途。

[0075] 从文献中已知的合成橡胶的清单通过举例在此给出。它们除其他之外包括

[0076] BR- 聚丁二烯

[0077] ABR- 丁二烯 / 丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- 烷基酯共聚物

[0078] IR- 聚异戊二烯

[0079] E-SBR- 通过乳液聚合生产的、具有按重量计从 1% 至 60%、优选按重量计从 20%-50% 的苯乙烯含量的苯乙烯 - 丁二烯共聚物

[0080] S-SBR- 通过溶液聚合生产的、具有按重量计从 1% 至 60%、优选按重量计从 15%-45% 的苯乙烯含量的苯乙烯 - 丁二烯共聚物

[0081] IIR- 异丁烯 - 异戊二烯共聚物

[0082] NBR- 具有按重量计从 5% 至 60%、优选按重量计从 10% 至 40% 的丙烯腈含量的丁二烯 - 丙烯腈共聚物

[0083] HNBR- 部分氢化的或完全氢化的 NBR 橡胶

[0084] EPDM- 乙烯 - 丙烯 - 二烯三聚物

[0085] 以及还有所述橡胶的混合物。用于生产机动车辆轮胎的感兴趣的材料具体是具有的玻璃化转变温度为 -60° C 以上的天然橡胶、ESBR 和 SSBR, 具有高顺式含量(>90%) 的聚丁二烯橡胶(其已使用基于 Ni、Co、Ti 或 Nd 的催化剂生产), 以及还有具有最高 80% 乙烯含量的聚丁二烯橡胶, 以及这些的混合物。

[0086] 可以用于根据本发明的橡胶组合物的填充剂是在橡胶工业中使用的已知填充剂中的任何一种。这些包括活性和惰性的填充剂。

[0087] 可以提及的例子是:

[0088] - 细颗粒硅石, 以举例的方式通过从硅酸盐的溶液中沉淀或通过具有从 5m<sup>2</sup>/g 至 1000m<sup>2</sup>/g (BET 表面积)、优选从 20m<sup>2</sup>/g 至 400m<sup>2</sup>/g 的比表面积的卤化硅的火焰水解生产的, 并且具有从 10nm 至 400nm 的初级粒度。该硅石适当时还可以采取与其他金属氧化物(如 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、或 Ti 的氧化物) 的混合氧化物的形式;

[0089] - 合成的硅酸盐, 如硅酸铝, 或碱土金属的硅酸盐, 例如硅酸镁或硅酸钙, 具有从 20m<sup>2</sup>/g 至 400m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积以及从 10nm 至 400nm 的初始粒径;

[0090] - 天然硅酸盐, 如高岭土以及其他天然发生的硅石形式;

[0091] - 玻璃纤维以及玻璃纤维产品(毡、短切纤维) 或玻璃微珠;

[0092] - 金属氧化物, 如氧化锌、氧化钙、氧化镁、或氧化铝;

[0093] - 金属碳酸盐, 如碳酸镁、碳酸钙、或碳酸锌;

[0094] - 金属氢氧化物,例如氢氧化铝或氢氧化镁;

[0095] - 金属硫酸盐,如硫酸钙或硫酸钡;

[0096] - 碳黑:在此使用的碳黑是由火焰法、槽法、加热炉法、气体法、热法、乙炔法或电弧法制备的碳黑,它们的 BET 表面积是从  $9\text{m}^2/\text{g}$  至  $200\text{m}^2/\text{g}$ ,例如 SAF、ISAF-LS、ISAF-HM、ISAF-LM、ISAF-HS、CF、SCF、HAF-LS、HAF、HAF-HS、FF-HS、SRF、XCF、FEF-LS、FEF、FEF-HS、GPF-HS、GPF、APF、SRF-LS、SRF-LM、SRF-HS、SRF-HM 以及 MT 碳黑,或按照 ASTM 分类的以下类型:N110、N219、N220、N231、N234、N242、N294、N326、N327、N330、N332、N339、N347、N351、N356、N358、N375、N472、N539、N550、N568、N650、N660、N754、N762、N765、N774、N787 以及 N990 碳黑;

[0097] - 橡胶凝胶类,特别是基于 BR、ESBR 和 / 或聚氯丁二烯、具有从 5nm 到 1000nm 的粒度的那些。

[0098] 优选使用的填充剂类是细颗粒硅石和 / 或碳黑。

[0099] 所提及的填充剂可以单独使用或者以混合物使用。在一个特别优选的实施方案中,这些橡胶组合物包括由淡色的填充剂(如细颗粒二氧化硅)以及碳黑组成的一种混合物作为填充剂,其中淡色的填充剂与碳黑的混合比是从 0.01:1 至 50:1,优选从 0.05:1 至 20:1。

[0100] 基于 100 重量份的橡胶,在此使用的填充剂的量是从 10 到 500 重量份的范围内。优选的是使用从 20 至 200 重量份。

[0101] 在本发明的另一个实施方案中,这些橡胶组合物还包括橡胶助剂类,这些助剂通过举例的方式改进橡胶组合物的加工性能、或用于这些橡胶组合物的交联、或针对所述固化橡胶的预期目的改进由本发明的橡胶组合物生产的固化橡胶的物理特性、或改进橡胶与填充剂之间的相互作用、或用于橡胶与填充剂的偶联。

[0102] 橡胶助剂的实例是:交联剂类(如硫或硫-供体化合物)、以及还有反应加速剂类、抗氧化剂类、热稳定剂类、光稳定剂类、抗臭氧剂类、加工助剂类、增塑剂类、增粘剂类、发泡剂类、染料类、颜料类、蜡类、增充剂类、有机酸类、硅烷类、阻滞剂类、金属氧化物类、增充剂油类、如 DAE(蒸馏芳香族提取物)油剂类、TDAE(经处理的蒸馏芳香族提取物)油类、MES(温和(Mild)的提取的溶剂化物)油剂类、RAE(剩余芳香族提取物)油剂类、TRAЕ(经处理的剩余芳香族提取物)油剂类、以及环烷的以及重环烷的油剂类、以及还有活化剂类。

[0103] 基于 100 重量份的橡胶的整体,橡胶助剂的总量是在从 1 至 300 重量份的范围内。优选的是使用从 5 至 150 重量份的橡胶助剂。

[0104] 该可固化的橡胶组合物可以在一种单阶段法或在一种多阶段法中生产,并且在此优选的是从 2 至 3 个混合阶段。作为举例,硫和加速剂的添加因此可以,例如在一个轧辊上,在一个分离的混合阶段中发生,在此优选的是从  $30^{\circ}\text{C}$  至  $90^{\circ}\text{C}$  的温度范围。优选的是硫和促进剂的添加在最后的混合阶段发生。

[0105] 适合于生产可固化的橡胶组合物的组件的实例是轧辊、捏合机、密炼机以及混合挤出机。

[0106] 本发明因此还提供了可固化的橡胶组合物,这些组合物包括具有化学式为 (I) 或 (II) 的末端基团的、由末端基团功能化的聚合物。

[0107] 本发明进一步提供了根据本发明的可固化的橡胶组合物用于生产橡胶固化产品、

特别是用于生产轮胎(特别是轮胎胎面)的用途,其中这些具有特别低的滚动阻力而同时具有高的耐湿滑性以及耐磨性。

[0108] 根据本发明的可固化的橡胶组合物还适合于生产模制品,例如生产以下物品:电缆护套、软管、传动皮带、运输带、压辊包覆物、鞋底、密封圈以及阻尼元件。

[0109] 以下这些实例用来阐明本发明,没有产生任何的限制作用。

#### [0110] 实例

##### [0111] 实例 1a:苯乙烯-丁二烯共聚物的合成(对比实例)

[0112] 将以下各项进料至一个惰性的 20L 的反应器:8.5kg 己烷,1125g 1,3-丁二烯,375g 苯乙烯,28mmol 2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷以及还有 10mmol 丁基锂,并且将这些内容物加热到 70°C。在 70°C 下搅拌聚合该混合物 1h。然后排出该橡胶溶液并且通过加入 3g Irganox® 1520 (2,4-双(辛基硫代甲基)-6-甲基苯酚)稳定,并且将该溶剂通过用蒸汽汽提而除去。将橡胶碎屑在真空中在 65°C 下干燥。

[0113] 乙烯基含量(通过 IR 光谱法):按重量计 51.5%;苯乙烯含量(通过 IR 光谱法):按重量计 24.7%;玻璃化转变温度(DSC):-16°C;数均摩尔质量  $M_n$  (GPC, PS 标准):242kg/mol;  $M_w/M_n$ :1.30;门尼粘度(ML1+4, 100°C 下):71ME

##### [0114] 实例 1b:含醚的甲醇封端的苯乙烯-丁二烯共聚物的合成(根据本发明)

[0115] 将以下各项进料至一个惰性的 20L 的反应器:8.5kg 己烷,1125g 1,3-丁二烯,375g 苯乙烯,29mmol 2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷并且还有 10mmol 丁基锂,并且将这些内容物加热到 70°C。在 70°C 下搅拌聚合该混合物 1h。此后,加入 10mmol (1.74g) 3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷,并且在 70°C 下继续加热该反应器的内容物 20min。然后排出该橡胶溶液并且通过加入 3g Irganox® 1520 稳定,并且该溶剂通过用蒸汽汽提而除去。将橡胶碎屑在真空中在 65°C 下干燥。

[0116] 乙烯基含量(通过 IR 光谱法):按重量计 51.3%;苯乙烯含量(通过 IR 光谱法):按重量计 24.8%;玻璃化转变温度(DSC):-16°C;数均摩尔质量  $M_n$  (GPC, PS 标准):254kg/mol;  $M_w/M_n$ :1.20;门尼粘度(ML1+4, 100°C 下):73ME

##### [0117] 实例 1c:含醚的甲醇封端的苯乙烯-丁二烯共聚物的合成(根据本发明)

[0118] 将以下各项进料至一个惰性的 20L 的反应器:8.5kg 己烷,1125g 1,3-丁二烯,375g 苯乙烯,29mmol 2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷以及还有 10mmol 丁基锂,并且将这些内容物加热到 70°C。在 70°C 下搅拌聚合该混合物 1h。此后,加入 10mmol (2.64g) 3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷(以 41% 的异链烷烃类溶液的形式),并且在 70°C 下继续加热该反应器的内容物 20min。然后排出该橡胶溶液并且通过加入 3g Irganox® 1520 稳定,并且该溶剂通过用蒸汽汽提而除去。将橡胶碎屑在真空中在 65°C 下干燥。

[0119] 乙烯基含量(通过 IR 光谱法):按重量计 51.4%;苯乙烯含量(通过 IR 光谱法):按重量计 24.8%;玻璃化转变温度(DSC):-15°C;数均摩尔质量  $M_n$  (GPC, PS 标准):257kg/mol;  $M_w/M_n$ :1.20;门尼粘度(ML1+4, 100°C 下):75MU

##### [0120] 实例 2a-c:橡胶组合物

[0121] 生产了多种轮胎胎面橡胶组合物,这些组合物包括来自实例 1a (作为对比实例)的苯乙烯-丁二烯共聚物(橡胶组合物 2a),以及还有来自实例 1b 和 1c 的根据本发明的含

醚的甲醇封端的苯乙烯-丁二烯共聚物(橡胶组合物 2b 和 2c)。表 1 列出了这些组分。这些橡胶混合物(没有硫和加速剂)是在一个 1.5L 的捏合机中生产的。然后在一个压辊上在 40° C 下混合这些硫和加速剂组分。

[0122] 表 1 :轮胎胎面橡胶组合物的组分(数据是以 phr :基于 100 重量份的橡胶按重量计的份数)

[0123]

|  | 对比实例<br>2a | 本发明的<br>实例 2b | 本发明的<br>实例 2c |
|--|------------|---------------|---------------|
| 实例 1a 的苯乙烯-丁二烯共聚物  | 70         | 0             | 0             |
| 实例 1b 的含醚的甲醇封端的苯乙烯-丁二烯共聚物                                    | 0          | 70            | 0             |
| 实例 1c 的含醚的甲醇封端的苯乙烯-丁二烯共聚物                                    | 0          | 0             | 70            |
| 高顺式含量的聚丁二烯(朗盛德国有限公司(Lanxess Deutschland GmbH)的 BUNATM CB 24) | 30         | 30            | 30            |
| 硅石(Ultrasil® 7000)   | 90         | 90            | 90            |
| 碳黑(Vulcan® J/N 375)  | 7          | 7             | 7             |
| TDAE 油(Vivatec 500)  | 36.3       | 36.3          | 36.3          |

[0124]

|                                    |     |     |     |
|------------------------------------|-----|-----|-----|
| 加工助剂 (Aflux 37)                    | 3   | 3   | 3   |
| 硬脂酸 (Edenor C 18 98-100)           | 1   | 1   | 1   |
| 抗氧化剂 (朗盛德国有限公司的 Vulkanox® 4020/LG) | 2   | 2   | 2   |
| 抗氧化剂 (朗盛德国有限公司的 Vulkanox® HS/LG)   | 2   | 2   | 2   |
| 氧化锌 (Rotsiegel 锌白)                 | 2   | 2   | 2   |
| 蜡 (Antilux 654)                    | 2   | 2   | 2   |
| 硅烷 (赢创 (Evonik) 的 Si 69®)          | 7.2 | 7.2 | 7.2 |
| 二苯胍 (朗盛德国有限公司的 Vulkacit® D/C)      | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| 次磺酰胺 (朗盛德国有限公司的 Vulkacit® NZ/EGC)  | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 硫 (90/95 研磨硫, Chancel)             | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 磺酰胺 (Vulkalent® E/C)               | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

[0125] 实例 3a-c : 固化橡胶特性

[0126] 将根据表 1 的实例 2a-c 的轮胎胎面橡胶组合物在 160° C 下固化 20 分钟。

[0127] 相应的固化橡胶的这些特性作为实例 3a-c 列于表 2 中。

[0128] 表 2 : 固化橡胶特性

[0129]

|  | 对比实例<br>3a | 本发明的<br>实例 3b | 本发明的<br>实例 3c |
|--|------------|---------------|---------------|
| 固化橡胶中的苯乙烯-丁二烯共聚物:                          |            |               |               |
| 实例 1a 的苯乙烯-丁二烯共聚物                          | X          |               |               |
| 实例 1b 的含醚的甲醇封端的苯乙烯-丁二烯共聚物                  |            | X             |               |
| 实例 1c 的含醚的甲醇封端的苯乙烯-丁二烯共聚物                  |            |               | X             |
| 固化橡胶特性:                                    |            |               |               |
| 在 23°C 下的回弹性[%]                            | 28         | 30            | 30            |
| 在 60°C 下的回弹性[%]                            | 50.5       | 54            | 54            |
| tan $\delta$ 最大值 (在 1 Hz, 60°C 下 MTS 幅度扫描) | 0.193      | 0.165         | 0.175         |
| 在 0°C 下的 tan $\delta$ (在 10 Hz 下的动态阻尼)     | 0.291      | 0.342         | 0.346         |
| 在 60°C 下的 tan $\delta$ (在 10 Hz 下的动态阻尼)    | 0.120      | 0.111         | 0.108         |
| 断裂伸长率 (S2 试验样品) [%]                        | 428        | 410           | 423           |

[0130]

|                                   |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|
| 断裂拉伸应力 (S2 试验样品) [MPa]            | 18.3 | 18.7 | 18.9 |
| 磨损 (DIN 53516) [mm <sup>3</sup> ] | 95   | 92   | 90   |

[0131] 轮胎应用要求低的滚动阻力,并且这在以下情况下将存在,若在该固化橡胶中对于60° C下的回弹性测量的值高,对于高温(60° C)下的动态阻尼的  $\tan \delta$  低,并且对于幅度扫描的  $\tan \delta$  最大值低。如从表 2 中可见,根据本发明的实例 3b 和 3c 的固化橡胶其特征为 60° C 下的高的回弹性、60° C 下的动态阻尼的低的  $\tan \delta$  以及幅度扫描下低的  $\tan \delta$  最大值。

[0132] 轮胎应用还需要高的湿滑阻力,并且这在当该固化橡胶在低温下(0° C)具有动态阻尼的高的  $\tan \delta$  值时存在。如从表 2 中可见,根据本发明的实例 3b 和 3c 的固化橡胶其特征为 0° C 下动态阻尼的高的  $\tan \delta$ 。

[0133] 轮胎应用还需要高的耐磨性。如从表 2 中可见,根据本发明的实例 3b 和 3c 的固化橡胶其特征为低的 DIN 磨耗值。