



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101484520 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200780025593. 5

C08L 33/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 06. 29

B60C 1/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0606169 2006. 07. 06 FR

(56) 对比文件

WO 0073372 A1, 2000. 12. 07, 说明书第 13 页第 25 行至第 15 页第 30 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 01. 06

WO 0155253 A1, 2001. 08. 02, 权利要求 1, 说明书第 2 页第 20 行至第 35 行.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2007/005772 2007. 06. 29

US 2005/0228134 A1, 2005. 10. 13, 说明书

【0015】段、【0026】段—【0028】段、【0053】段、【0054】段, 实施例 1, 表 1.

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/003435 FR 2008. 01. 10

CN 1315983 A, 2001. 10. 03, 权利要求 1.

(73) 专利权人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙-费朗

专利权人 米其林研究和技术股份公司

US 3520838, 1970. 07. 21, 说明书第 2 栏第 61 行至第 70 行、第 5 栏第 19 行至第 25 行、第 6 栏第 67 行至第 7 栏第 25 行、第 25 栏第 28 行至第 36 行, 表 2.

(72) 发明人 F·瓦拉格尼亚特 S·冈东-潘

A·拉普拉

EP 1298166 A1, 2003. 04. 02, 说明书【0029】段、【0029】—【0030】段、【0041】—【0043】段、【0049】段, 实施例 4、5、20、23.

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

CN 1318086 A, 2001. 10. 17, 权利要求

1, 25, 35-37.

代理人 程大军

审查员 乌兰

(51) Int. Cl.

C08L 21/00 (2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 1 页

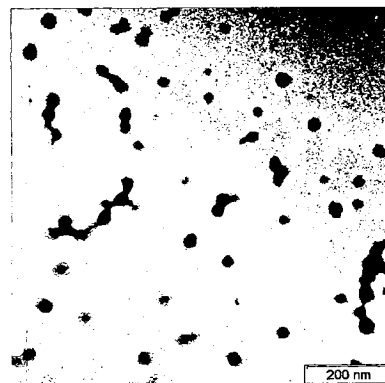
(54) 发明名称

由官能化的非芳族乙烯基聚合物填料增强的弹性体组合物

该聚合物填料的母料, 以及获得该母料的方法。该橡胶组合物在制造橡胶制品, 尤其是轮胎中的用途, 或者在由用于轮胎的橡胶制成的半成品中的用途。

(57) 摘要

本发明涉及基于至少一种二烯弹性体、作为增强填料的聚合物填料、在所述聚合物填料与所述弹性体之间提供键接的偶联剂的橡胶组合物, 其特征在于所述聚合物填料包含带有式 $\equiv \text{Si-X}$ 的官能团 Z 的非芳族乙烯基聚合物的纳米颗粒 (“NAV”) , X 代表羟基或可水解基团。所述 NAV 尤其是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯和二甲基丙烯酸乙二醇酯的共聚物, 并且呈纳米珠粒的形式, 所述纳米珠粒的直径为 10-100nm。所述聚合物填料由于具有极低的密度而可以降低本发明组合物的重量而不会减弱增强, 并且使滞后性显著下降。本发明还涉及获得该组合物的方法。以及包含至少一种二烯弹性体和



1. 一种基于至少一种二烯弹性体、聚合物填料、在所述聚合物填料与所述弹性体之间提供键接的偶联剂的橡胶组合物,其特征在于所述聚合物填料包含带有式 $\equiv \text{Si}-\text{X}$ 的官能团 Z 的非芳族乙烯基聚合物的纳米颗粒, X 代表羟基或可水解基团。

2. 根据权利要求 1 的组合物,所述非芳族乙烯基聚合物为非芳族乙烯基单体的均聚物或至少主要重量分数为非芳族乙烯基单体的共聚物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,所述带有式 $\equiv \text{Si}-\text{X}$ 的官能团 Z 的非芳族乙烯基聚合物为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的均聚物或共聚物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, X 为卤素。

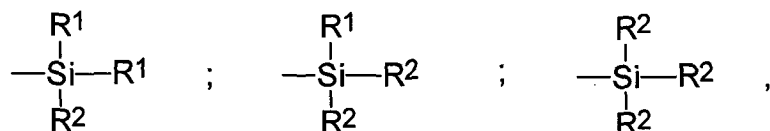
5. 根据权利要求 4 的组合物, X 为氯。

6. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, X 相应于式 OR, 其中 R 表示氢或直链或支链的一价烷基。

7. 根据权利要求 6 的组合物, R 选自氢、包含 1-15 个碳原子的烷基、烷氧基烷基、环烷基和芳基。

8. 根据权利要求 7 的组合物, R 选自氢、 C_1-C_8 烷基、 C_2-C_8 烷氧基烷基、 C_5-C_{10} 环烷基和 C_6-C_{12} 芳基。

9. 根据权利要求 8 的组合物, Z 相应于下式之一:



其中:

- 基团 R^1 可以或者不可以被取代,可以相同或不同,选自 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基和 C_6-C_{12} 芳基;

- 基团 R^2 可以或者不可以被取代,可以相同或不同,选自羟基、 C_1-C_8 烷氧基和 C_5-C_8 环烷氧基。

10. 根据权利要求 9 的组合物,基团 R^1 选自 C_1-C_4 烷基、环己基和苯基。

11. 根据权利要求 10 的组合物,基团 R^1 选自 C_1-C_4 烷基。

12. 根据权利要求 9-11 任一项的组合物,基团 R^2 选自羟基和 C_1-C_6 烷氧基。

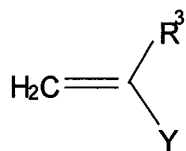
13. 根据权利要求 12 的组合物,基团 R^2 选自羟基和 C_1-C_4 烷氧基。

14. 根据权利要求 9 的组合物,基团 R^1 选自甲基和乙基,并且基团 R^2 选自羟基、甲氧基和乙氧基。

15. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,所述非芳族乙烯基聚合物为至少一种第一个非芳族乙烯基单体(称为“单体 A”)和至少一种第二个带有式 $\equiv \text{Si}-\text{X}$ 的官能团 Z 的官能化单体(称为“单体 B”)的共聚物。

16. 根据权利要求 15 的组合物,单体 A 带有一个或多个可通过自由基聚合进行聚合的官能团。

17. 根据权利要求 16 的组合物,单体 A 相应于式 (II):



其中：

- 基团 R^3 选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基和 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基；

- 基团 Y 选自卤素、OH、OR'、SR'、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}'\text{R}'')$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 和 $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ ，其中 R' 和 R'' 可以相同或不同，选自包含 1-12 个碳原子的烷基以及包含 6-20 个碳原子的芳基、芳烷基或烷芳基。

18. 根据权利要求 17 的组合物，式 (II) 满足如下特点：

- R^3 选自氢和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基；

- Y 选自氯、基团 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}'\text{R}'')$ 和 $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ 。

19. 根据权利要求 18 的组合物，式 (II) 满足如下特点：

- R^3 为氢或甲基；

- Y 为 $\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 基团，其中 R' 优选为包含 1-8 个碳原子的烷基。

20. 根据权利要求 19 的组合物，单体 A 选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯以及这些化合物的混合物。

21. 根据权利要求 20 的组合物，单体 A 为丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。

22. 根据权利要求 15 的组合物，单体 B 选自丙烯酸羟基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸羟基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯以及这些化合物的混合物。

23. 根据权利要求 22 的组合物，单体 B 选自丙烯酸羟基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸羟基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、丙烯酸甲氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸甲氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、丙烯酸乙氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸乙氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯以及这些化合物的混合物。

24. 根据权利要求 23 的组合物，单体 B 选自丙烯酸羟基甲硅烷基丙基酯、甲基丙烯酸羟基甲硅烷基丙基酯、丙烯酸甲氧基甲硅烷基丙基酯、甲基丙烯酸甲氧基甲硅烷基丙基酯、丙烯酸乙氧基甲硅烷基丙基酯、甲基丙烯酸乙氧基甲硅烷基丙基酯以及这些化合物的混合物。

25. 根据权利要求 24 的组合物，共聚单体 B 为丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯或甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯。

26. 根据权利要求 15 的组合物，共聚单体 B 选自苯乙烯基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 羟基硅烷、苯乙烯基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基硅烷以及这些化合物的混合物。

27. 根据权利要求 26 的组合物，共聚单体 B 选自苯乙烯基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 羟基硅烷、苯乙烯基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 甲氧基硅烷、苯乙烯基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 乙氧基硅烷以及这些化合物的混合物。

28. 根据权利要求 27 的组合物，共聚单体 B 选自苯乙烯基乙基羟基硅烷、苯乙烯基乙基甲氧基硅烷、苯乙烯基乙基乙氧基硅烷和这些化合物的混合物。

29. 根据权利要求 28 的组合物，共聚单体 B 为苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷。

30. 根据权利要求 15 的组合物，共聚单体 B 在所述非芳族乙烯基聚合物中的摩尔比大

于 5%。

31. 根据权利要求 1、2 或 15 的组合物,所述非芳族乙烯基聚合物还通过至少一种为至少双官能的交联单体(称为“单体 C”)的存在而进行交联。

32. 根据权利要求 31 的组合物,单体 C 带有至少两个可聚合的不饱和基团。

33. 根据权利要求 32 的组合物,所述可聚合不饱和基团为烯基。

34. 根据权利要求 31 的组合物,所述单体 C 选自多元醇二丙烯酸酯、多元醇三丙烯酸酯、多元醇二甲基丙烯酸酯、多元醇三甲基丙烯酸酯、亚烷基二丙烯酰胺、亚烷基二甲基丙烯酰胺、带有至少两个乙烯基的乙烯基芳族化合物以及这些化合物的混合物。

35. 根据权利要求 34 的组合物,所述单体 C 为苯乙烯化合物。

36. 根据权利要求 35 的组合物,所述苯乙烯化合物选自二异丙烯基苯、二乙烯基苯、三乙烯基苯和这些化合物的混合物。

37. 根据权利要求 34 的组合物,所述单体 C 选自多元醇二丙烯酸酯、多元醇二甲基丙烯酸酯和这些化合物的混合物。

38. 根据权利要求 37 的组合物,所述单体 C 选自二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二甲基丙烯酸己二醇酯和这些化合物的混合物。

39. 根据权利要求 31 的组合物,单体 C 在所述非芳族乙烯基聚合物中的重量比大于 5%。

40. 根据权利要求 39 的组合物,单体 C 在所述非芳族乙烯基聚合物中的重量比为 10-30%。

41. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,所述非芳族乙烯基聚合物通过自由基聚合而得到。

42. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,所述纳米颗粒的平均直径为 10-100nm。

43. 根据权利要求 42 的组合物,所述纳米颗粒的平均直径为 10-60nm。

44. 根据权利要求 31 的组合物,所述非芳族乙烯基聚合物为甲基丙烯酸甲酯(单体 A)、甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯(单体 B)和二甲基丙烯酸乙二醇酯(单体 C)的共聚物。

45. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,所述二烯弹性体选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/异戊二烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物、异戊二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

46. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,所述偶联剂为至少双官能的硅烷或聚硅氧烷。

47. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,非芳族乙烯基聚合物填料的量为 10-100phr。

48. 根据权利要求 47 的组合物,非芳族乙烯基聚合物填料的量为 10-80phr。

49. 根据权利要求 48 的组合物,非芳族乙烯基聚合物填料的量为 20-50phr。

50. 一种获得橡胶组合物的方法,其中在至少一种二烯弹性体之中加入至少一种聚合物填料、在所述填料与弹性体之间提供键接的偶联剂,并且在一个或多个步骤中将整个混合物进行热机械捏合直至达到 110-190℃的最大温度,该方法的特征在于所述聚合物填料包含带有式 Si-X 的官能团 Z 的官能化的非芳族乙烯基聚合物的纳米颗粒,X 代表羟基或可水解基团。

51. 根据权利要求 50 的方法,所述聚合物填料以所述填料与至少一种二烯弹性体的母

料形式加入。

52. 一种基于至少一种二烯弹性体和聚合物填料的母料,其特征在于所述聚合物填料包含带有式 $\equiv \text{Si-X}$ 的官能团“Z”的非芳族乙烯基聚合物的纳米颗粒,X代表羟基或可水解基团。

53. 一种获得根据权利要求 52 的包含至少一种二烯弹性体和聚合物填料的母料的方法,其包括如下步骤:

- 由二烯弹性体胶乳和聚合物填料胶乳起始;
- 将它们完全混合;
- 将由此得到的混合物沉淀;
- 然后洗涤并干燥由此得到的沉淀,

其特征在于所述聚合物填料包含带有式 $\equiv \text{Si-X}$ 的官能团 Z 的非芳族乙烯基聚合物的纳米颗粒,X代表羟基或可水解基团。

54. 根据权利要求 52 的母料用于制备二烯弹性体组合物的用途。

55. 根据权利要求 1-49 任一项的橡胶组合物用于制造由橡胶制成的制品或半成品的用途。

56. 由包含根据权利要求 1-49 任一项的组合物的橡胶制成的制品或半成品。

57. 根据权利要求 56 制成的制品或半成品,该制品或半成品选自轮胎、轮胎的内部安全承重件、车轮、橡胶发条、弹性接头和其他悬挂元件及抗震元件。

58. 包含根据权利要求 1-49 任一项的橡胶组合物的轮胎。

59. 包含根据权利要求 1-49 任一项的橡胶组合物的用于轮胎的半成品。

60. 根据权利要求 59 的用于轮胎的半成品,所述半成品选自轮胎面、用于这些轮胎面的衬层、冠增强层、侧壁、外壳增强层、珠粒、保护层、内管、用于无管轮胎的气密内层橡胶、内侧增强橡胶和其他用于在瘪胎行使情况下的承重的橡胶。

由官能化的非芳族乙烯基聚合物填料增强的弹性体组合物

[0001] 本发明涉及尤其可用于制备轮胎或轮胎半成品的二烯组合物,其中所述轮胎半成品例如轮胎面。

[0002] 本发明还涉及能够使所述橡胶组合物增强的填料,更具体而言涉及有机或聚合物类型的增强填料以及其增强所述基体,以及它们用于使所述橡胶组合物增强的用途。

[0003] 为了降低车辆的燃料消耗和所释放的污染,轮胎设计者们主要试图获得具有以下特点的轮胎:极低的滚动阻力、对干燥路面和湿路面或雪路面具有改进的粘附力以及良好的耐磨性。在过去 15 年中已经发现解决该问题的一个有效方法为开发新型的包含真正无机型增强填料(也称为非黑色填料),特别尤其是(“HD”二氧化硅)的橡胶组合物,其中所述高分散性二氧化硅已被证实能够代替具有增强填料功能的传统碳黑而用于轮胎。

[0004] 然而,这些无机增强填料由于对于平衡增强能力具有较高密度,因而与使用碳黑相比,具有使由其衍生的橡胶而制备的组合物或制品重量增加的缺点,这使轮胎重量下降的目标并因此使车辆的重量下降的目标成为不可能。

[0005] 在继续的研究中,应用者们发现某些合成有机填料可以作为真正的增强填料而用于这些组合物中,即象 HD 二氧化硅一样能够取代用于轮胎的传统碳黑。

[0006] 这些合成有机填料由于密度约为其一半,可以非常显著地降低含有它们的组合物以及橡胶的重量而不会牺牲轮胎的使用性能。

[0007] 因而,本发明的第一个主题涉及基于至少一种二烯弹性体、聚合物填料、在所述聚合物填料与弹性体之间提供键接的偶联剂的橡胶组合物,其特征在于所述聚合物填料包含带有式为 $\equiv \text{Si}-\text{X}$ 的官能团“Z”非芳族乙烯基聚合物(简称为“NAV P”)的纳米颗粒,X 代表羟基或可水解基团。

[0008] 本发明的另一个主题还为包括如下步骤的获得母料的方法:

[0009] - 由二烯弹性体的乳液和聚合物填料的乳液起始;

[0010] - 将它们完全混合;

[0011] - 将由此得到的混合物沉淀;

[0012] - 然后洗涤并干燥由此得到的沉淀。

[0013] 该方法的特征在于所述聚合物填料包含以上 Z- 官能化的 NAV P 纳米颗粒。

[0014] 本发明的主题还为根据本发明的用于制备二烯弹性体组合物的母料的用途。

[0015] 本发明的主题还为获得橡胶组合物方法,其中在至少一种弹性体之中加入至少一种聚合物填料和在所述填料与弹性体之间提供键接的偶联剂,并且在一个或多个步骤中将整个混合物进行热机械捏合直至达到 110-190℃ 的温度,该方法的特征在于所述聚合物填料包含 Z- 官能化的 NAV P 纳米颗粒。为了促进加入到本发明的组合物之中,非常优选将 NAV P 纳米颗粒以本发明的母料形式加入组合物之中。

[0016] 本发明的另一个主题为根据本发明的组合物在制备由橡胶制成的成品或半成品中的用途,以及包含本发明橡胶组合物的成品或半成品中的用途,这些制品或半成品尤其用于车辆的任何与地面接触的体系之中如轮胎,轮胎的内部安全支持件、车轮、橡胶发条、弹性街头和其他的悬挂物和抗震元件。

[0017] 本发明的一个特别的主题为本发明的用于制造轮胎或轮胎半成品的组合物的用途,所述半成品尤其选自轮胎面、例如用于置于轮胎面下面的衬层、冠增强层(crown reinforcement plies)、侧壁、外壳增强层(carcase reinforcement plies)、珠粒、保护层、内管、用于无管轮胎的气密内层橡胶、内层增强橡胶和其他用于在瘪胎情况下行使的承重的橡胶。

[0018] 本发明组合物尤其适用于制备用于载客车辆、厢式货车、4x4 车辆(具有 4 个驱动轮)、SUV(“运动型车辆”)、两轮车辆、“载重车辆”(即地铁、火车、公路传输机械(卡车、拖拉机、拖车)、路面外车辆)、飞行器和建筑、农用或操纵机械。

[0019] 本发明及其优点将根据如下详述以及实施方案的实例以及附图而易于理解,其中所述附图为根据本发明的 NAVP 纳米颗粒在含水乳液中样品的电镜照片(TEM)(图 1)。

[0020] I. 所用测量及测试

[0021] I-1. 聚乙烯填料的表征

[0022] 下述 NAVP 填料由“纳米颗粒”组成,所述纳米颗粒即主要尺寸(直径或长度)通常小于 1 微米,通常为约 10 纳米至一百或几百纳米左右的颗粒。

[0023] 这些 NAVP 纳米颗粒呈初级颗粒(或“主要颗粒”)形式,这些初级颗粒或纳米颗粒可以形成至少两个纳米颗粒的聚集体(或“二级颗粒”),所述纳米颗粒和/或聚集体还可以形成在外力作用下能够解凝聚为这些纳米颗粒和/或聚集体的凝聚体,其中所述外力如在机械作用下。

[0024] 按如下所示使用透射电镜(TEM)对这些纳米颗粒进行表征。

[0025] A) 在乳液(latex)中进行表征:

[0026] 将预先用水稀释的 NAVP 填料乳液(例如每升水为 8g 填料)在异丙醇中稀释至约为其体积的 50 倍,将由此得到的 40ml 该溶液倒入高的烧杯(50ml)中,然后使用 600W 超声探头(由 Bioblock Scientific 销售的 Vibracell 探头,参考 72412)在 100% 功率下以脉冲模式(1 秒钟开启/1 秒钟关闭)分散 8 分钟。然后将由此得到的一滴溶液置于配有碳膜的铜电镜格栅上,然后在配有照相机(由 Soft Imaging System 销售的 MegaViewII camera)和图像分析系统(Soft Imaging System 的 AnalySIS Pro Aversion 3.0)的 TEM(由 FEI 销售的“CM 200”,加速电压 200kV)下进行观察。

[0027] 将 TEM 以已知方式而根据样品和细丝的老化态进行最佳设置(通常,光圈 2(50 μ m 直径)-镜头 3(40 μ m 直径))。调节电镜的放大倍数以使纳米颗粒具有足够的分辨率。例如,放大倍数 65,000 对应于在 1248x1024 像素的数字照片上为接近 0.96nm/像素的分辨率;该分辨率例如允许直径为 40nm 的球形纳米颗粒的清晰度大于 1000 像素。使用标准样将照相机进行常规校正(在低放大倍数下,用 2160 线 s/mm 金格栅;在高放大倍数下,用直径为 0.235nm 的金粒)。

[0028] 使用 AnalySIS Pro A version 3.0 软件(用“测量”手册中的“Circle”选择)测量纳米颗粒的直径。对于每个照片和给定纳米颗粒,在屏幕上(使用鼠标)显示位于纳米颗粒照片外周的三个点。然后软件自动通过这三个点描绘出圆圈并将纳米颗粒的圆面积、圆周长和圆直径的值在一个文件(Excel)中储存。因为该操作可以用于具有明确等高线的纳米颗粒,存在于凝聚体中的纳米颗粒不适于该测量。对样品的至少 2000 个纳米颗粒进行重复测试(至少 10 个不同照片,通常为 50 个)。

[0029] B) 橡胶组合物的表征：

[0030] 以已知方式用过 ultracryomicrotomy 而制备硫化橡胶组合物中的 NAVP 填料样品（例如参见 L. Sawyer and D. Grubb, Polymer Microscopy, p. 92, Chapman and Hall）。

[0031] 在此所用的装置为配有钻石刀的 Leica ultracryomicrotome ("EMFCS")。将样品以切割为具有矩形底部的切去顶端的锥形，切去顶端的表面的截面的侧边长小于 $600\text{ }\mu\text{m}$ 。将该切去顶端的锥形在切割过程中紧紧固定。然后将样品冷却至合适的温度（接近于样品的玻璃化转变温度）以使其硬至足以允许切割，刀的温度通常接近于样品的温度。切割的速度和厚度（如装置显示）分别优选 $1\text{--}2\text{mm/sec}$ 和 $20\text{--}30\text{nm}$ 。使用一滴蔗糖水溶液（ 40g 在 40ml 水），将截面由 ultracryomicrotome 的围绕中恢复，然后在室温下置于 TEM 格栅上，然后通过将格栅置于填充有蒸馏水的结晶器表面上而将蔗糖除去。

[0032] 为了增加对比度，可以使用本领域熟练技术人员已知的方法（L. C. Sawyer 和 David Grubb, Polymer Microscopy, Chapman and Hall, London, New York, 1987, 97-98 页）而将截面用四氧化锇 (OsO_4) 进行着色：将格栅置于含有 20ml 蒸馏水和 0.1g OsO_4 (Agar Scientific, 参考号 R1015) 的混合物的敞开的结晶器上，并整个置于气密的干燥器中且在水浴中在 50°C 下加热至 $3\text{--}3\frac{1}{2}$ 小时。

[0033] 使用 CM 200 电镜（电压 200kV ）对截面进行观察。为了优化对比度，通过常规的能量过滤成像（能量窗口 ΔE 等于约 15eV ），用 GIF (Gatan 成像过滤) 成像系统和相关软件 (Filter Control 和 Digital Micrograph 3.4) 进行观察。

[0034] I-2. 橡胶组合物的表征：

[0035] 在固化之前和之后按如下所示对橡胶组合物进行表征。

[0036] A) 拉伸测试：

[0037] 这些测试可以测定固化后的弹性应力和断裂性。除非另有所示，依据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 进行。在第一次伸长时测量以 Mpa 表示的在 100% 伸长（标记为 M100 的模量）， 300% 伸长 (M300) 和 400% 伸长 (M400) 下的真正的割线模量（即，计算降至测试件的真正部分）。所有这些拉伸测试在正常温度和湿度 ($23\pm 2^\circ\text{C}$; $50\pm 5\%$ 相对湿度) 条件下进行。

[0038] B) 流变：

[0039] 在 150°C 下使用震荡式流变仪 (oscillating-chamber rheometer) 依据 DIN 标准 53529- 部分 3 (1998 年六月) 进行测量。流变扭矩与时间的函数描述了组合物随硫化反应而变硬的进展。依据 DIN 标准 53529- 部分 2 (1983 年三月) 进行测量。测量了在 $30\text{--}80\%$ 转化率之间计算的约为 1 的转化率常数 K (以 分钟^{-1} 计)，由此可以评估硫化动力学 (K 越高，动力学越快)。

[0040] C) 动态性能：

[0041] 在粘度分析计 (Metravib VA4000) 上依据 ASTM 标准 D 5992-96 而测量动态性能 ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\max}$ 。依据标准 ASTM D 1349-99 记录常温 (23°C) 条件和 10Hz 频率下的硫化组合物样品（厚度为 2mm 且界面为 79mm^2 的圆柱形测试件）对交替单一正弦剪切应力的响应。在峰-峰形变的幅度为 $0.1\text{--}50\%$ （向外循环）下，然后 $50\text{--}0.1\%$ （返回循环）下进行扫描。所用结果为复数动态剪切模量 (G^*) 和损耗因子 $\tan \delta$ 。对于返回循环，显示所观测到的最大值 ($\tan(\delta)_{\max}$)，这是在 $0.1\text{--}50\%$ 形变 (Payne 效应) 的值之间的复数模量的偏

差。

[0042] II. 发明详述

[0043] 本发明的橡胶组合物至少基于如下成分：(即至少一个)二烯弹性体、(至少一个)作为增强填料的聚合物填料和(至少一个)在该聚合物填料和该二烯弹性体之间提供键接的偶联剂，所述聚合物填料包含。

[0044] 当然，表述“基于”应理解为是指包含所用的不同基本成分的反应混合物和/或产物的组合物，这些成分中的某些在制备组合物的不同阶段过程中或在其后期固化过程中，可以至少部分地一起反应和/或期望一起反应。

[0045] 该定义还适用于本发明的母料。

[0046] 在本说明书中，除非另有说明，所有显示的百分比(%)为质量%。

[0047] II-1. 二烯弹性体

[0048] “二烯类”弹性体或橡胶(两个术语同义)应理解为是指至少部分来自二烯单体(带有两个碳-碳双键，不管是否共轭的单体)的弹性体(即，均聚物或共聚物)。

[0049] 这些二烯弹性体可以落于两个范畴：“基本不饱和”或“基本饱和”。“基本不饱和”应理解为是指至少部分来自共轭二烯单体的二烯弹性体，其二烯(共轭二烯)单元的含量大于15%(摩尔百分数是)；因此二烯弹性体诸如丁基橡胶或二烯共聚物和EPDM型 α -烯烃的共聚物并不落于以上范围且尤其可以描述为“基本饱和”的二烯弹性体(低于15%的低二烯单元含量或极低的二烯单元含量)。在“基本不饱和”二烯弹性体的范畴中，“高度不饱和”二烯弹性体应理解为尤其是指二烯单体的含量大于50%的二烯弹性体。

[0050] 根据这些给定的定义，应将如下特别理解为是指能够用于本发明组合物中的二烯弹性体：

[0051] (a) 通过具有4-12个碳原子的共轭二烯单体的聚合而得到的任何均聚物；

[0052] (b) 通过一个或多个一起共轭的二烯或一个或多个与一个或多个乙烯基芳族化合物(具有8-20个碳原子)共轭的二烯的共聚合而得到的任何共聚物；

[0053] (c) 通过乙烯、具有3-6个碳原子的 α -烯烃与具有6-12个碳原子的非共轭二烯单体的共聚合而得到的三元共聚物，例如由乙烯、丙烯与上述类型的非共轭二烯单体而得到的弹性体，其中所述非共轭二烯单体尤其例如1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯；

[0054] (d) 异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶)以及卤代，尤其是氯代或溴代的该类共聚物。

[0055] 虽然适用于任何类型的二烯弹性体，橡胶领域的熟练技术人员应理解本发明优选使用基本不饱和的二烯弹性体，尤其是以上(a)和(b)型的那些。

[0056] 合适的共轭二烯尤其是1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C₁-C₅烷基)-1,3-丁二烯，例如2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯，芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和2,4-己二烯。合适的乙烯基芳族化合物例如苯乙烯、邻-、间-和对-甲基苯乙烯、市购的混合物“乙烯基甲苯”、对-叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基1,3,5-三甲基苯、二乙烯基苯和乙烯基萘。

[0057] 所述共聚物可以含有99-20重量%的二烯单元和1-80重量%的乙烯基芳族化合

物单元。所述弹性体可以具有任意的微结构,这是所用聚合条件的函数,尤其是存在或不存在改性剂和/或无规划试剂以及所用改性剂和/或无规划试剂的量的函数。所述弹性体例如可以为嵌段、无规、交替或微交替的弹性体,并且可以在分散(尤其是乳液)或溶液中制备;它们可以偶联和/或星状或者用偶联剂和/或星状试剂或官能化试剂进行官能化。

[0058] 聚丁二烯比较合适,尤其是1,2-单元含量为4-80%的那些或者顺式-1,4-含量大于80%的那些、聚异戊二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物并且尤其是苯乙烯含量为5-50重量%,更加尤其是20-40%的那些,丁二烯级份的1,2-键的含量为4-65%,反式-1,4-键的含量为20-80%,丁二烯/异戊二烯共聚物并且尤其是异戊二烯含量为5-90重量%且玻璃化转变温度(依据ASTM D3418测量的T_g)为-40℃至-80℃的那些、异戊二烯/苯乙烯共聚物且尤其是苯乙烯含量为5-50重量%且T_g为-25℃至-50℃的那些。在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况下,那些合适的尤其是苯乙烯含量为5-50重量%,更加尤其是10-40%,异戊二烯含量为15-60重量%,更加尤其是20-50%,丁二烯含量为5-50重量%,更加尤其是20-40%,丁二烯级份的1,2-单元含量为4-85%,丁二烯的反式1,4-单元含量为6-80%,异戊二烯级份的1,2-与3,4-单元的含量为5-70%,异戊二烯的反式1,4-单元含量为10-50%,并且更通常而言T_g为-20℃至-70℃多任何丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物。

[0059] 总之,本发明组合物的二烯弹性体优选选自聚丁二烯(简称为“BR”)、聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物及这些弹性体的混合物的高度不饱和的二烯弹性体。所述共聚物更优选选自丁二烯/丙烯腈共聚物(ABR)、丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)和异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。

[0060] 根据一个具体实施方案,所述二烯弹性体主要(即大于50phr)为SBR,其为于乳液中制备的SBR(“E-SBR”)或在溶液中制备的SBR(“S-SBR”)或SBR/BR、SBR/NR(或者SBR/IR)或者BR/NR(或者BR/IR)共混物(混合物)。

[0061] 根据另一个具体实施方案,所述二烯弹性体主要(大于50phr)为异戊二烯弹性体。尤其是在本发明的组合物意欲用于在橡胶中构成某些轮胎面(例如工业用车辆)、冠增强层(例如工作层、保护层或包装层)、外壳增强层、侧壁、珠粒、保护层、下层、橡胶隔离层、在上述橡胶区之间提供界面的其他内层橡胶。

[0062] “异戊二烯弹性体”应以已知方式理解为异戊二烯均聚物或共聚物,换句话说为选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物的二烯弹性体以及这些弹性体的混合物。在所述异戊二烯共聚物中,应尤其提及异丁烯/异戊二烯共聚物(丁基橡胶-IIR)、异戊二烯/苯乙烯(SIR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。所述异戊二烯弹性体优选天然橡胶或合成顺式-1,4聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺式-1,4键的含量(摩尔%)大于90%,更加优选大于98%的聚异戊二烯。

[0063] 根据另一个具体实施方案,尤其是意欲用于轮胎侧壁时、无管轮胎的气密内橡胶(或其他不透气的元件)时,本发明组合物可以含有至少一种基本饱和的二烯弹性体,尤其是至少一种EPDM共聚物或丁基橡胶(可能为氯代或溴代),这些共聚物可以单独使用或以与诸如前述的高度不饱和的二烯弹性体的混合物而使用,所述高度不饱和的二烯弹性体尤

其是 NR 或 IR、BR 或 SBR。

[0064] 本发明组合物可以含有一种二烯弹性体或几种二烯弹性体的混合物,所述二烯弹性体可以与除二烯弹性体之外的任何类型的合成弹性体一起使用,或者甚至与除弹性体之外的聚合物一起使用,其中所述聚合物例如热塑性聚合物。

[0065] II-2. NAVP 聚合物填料

[0066] 本发明组合物的增强聚合物填料具有包含官能化的非芳族乙烯基聚合物的纳米颗粒且带有(只是一个)式(I)官能团的基本性质:

[0067] $\equiv \text{Si}-\text{X}$,

[0068] 其中 Si 代表硅原子且 X 代表羟基或可水解基团。

[0069] 本领域熟练技术人员应由式(I)而易于理解至少有一个且最多三个 X 或羟基或可水解的一价基团经由四价硅原子而连接于 NAVP 上。

[0070] 在本申请中,下述通过如下定义进行理解:

[0071] -“乙烯基单体”,任何带有至少一个乙烯基($\text{CH}_2 = \text{CH}-$)或(取代形式)的亚乙烯基($\text{CH}_2 = \text{C} <$)的单体;

[0072] -“非芳族乙烯基单体”,除芳族乙烯基单体外的任何乙烯基单体,即由芳基进行 α -取代。

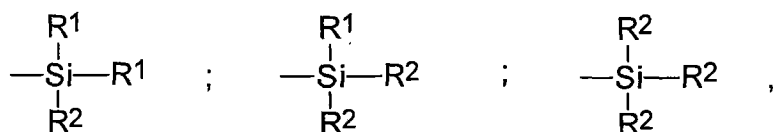
[0073] -“非芳族乙烯基聚合物”(“NAVP”),任何非芳族乙烯基单体的均聚物或者任何共聚物,其中主要重量级份(优选至少等于或大于 50%,更优选等于或大于 70%)包含非芳族乙烯基单元,少数的级份(优选小于 50%,更优选小于 30%)可以来自包括乙烯基芳族单体的不同性质的单体。

[0074] 优选以上式(I)中 X 为卤素,尤其是氯,或者 X 满足式 OR,其中 O 为氧且 R 代表氢或优选包含 1-15 个碳原子的直链或枝链一价烃基。

[0075] 选自所谓的“羟基甲硅烷基”($\equiv \text{Si}-\text{OH}$) 或“烷氧基甲硅烷基”($\equiv \text{Si}-\text{OR}'$) 官能团的 Z 官能团更加合适, R' 为优选包含 1-15 个碳原子的烃基,更优选选自烷基、烷氧基烷基、环烷基和芳基,尤其选自 C_1-C_8 烷基、 C_2-C_8 烷氧基烷基、 C_5-C_{10} 环烷基和 C_6-C_{12} 芳基。

[0076] 根据本发明的一个特别优选的实施方案, Z 对应于下式之一:

[0077]



[0078] 其中:

[0079] -基团 R^1 可以或者不可以被取代,可以相同或不同,选自 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基和 C_6-C_{12} 芳基;

[0080] -基团 R^2 可以或者不可以被取代,可以相同或不同,选自羟基、 C_1-C_8 烷氧基和 C_5-C_8 环烷氧基。

[0081] 在这些关系中更优选:

[0082] -基团 R^1 选自 C_1-C_4 烷基、环己基和苯基,尤其选自 C_1-C_4 烷基,更尤其选自甲基和乙基;

[0083] -基团 R^2 选自羟基和 C_1-C_6 烷氧基,尤其选自羟基和 C_1-C_4 烷氧基,更尤其选自羟

基、甲氧基和乙氧基。

[0084] 还更优选基团 R^1 选自甲基和乙基且基团 R^2 选自羟基、甲氧基和乙氧基。

[0085] 上述对 NAVP 的 Z-官能化可以在最终聚合物上例如通过在剩余双键上的反应而进行。优选使用 Z-官能化的共聚单体（在下面称为共聚单体 B）而进行。

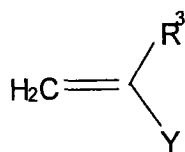
[0086] 换句话说，根据本发明的一个具体实施方案，所述 NAVP 为至少以下两种单体的共聚物：

[0087] - 第一种非芳族的乙烯基单体（“A”）；

[0088] - 第二种带有上述式 (I) 的 Z 官能团的单体（“B”）；

[0089] 上述非芳族单体 A 优选对应于式 (II)：

[0090]



[0091] 其中：

[0092] ○基团 R^3 选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基和 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基；

[0093] ○基团 Y 选自卤素、OH、OR'、SR'、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}'\text{R}'')$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 和 $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ ，其中 R' 和 R'' 可以相同或不同，选自包含 1-12 个碳原子的线性、枝链或环状烷基、以及包含 6-20 个碳原子的芳基、芳烷基或烷芳基，R' 和 R'' 可以包含至少一个选自卤素（优选氯）、氧、氮和硫的杂原子。

[0094] 所述单体 A 的实例可以提及如下单体：

[0095] - 乙烯醇（为羟基 $\text{Y} = \text{OH}$ ）；

[0096] - 甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚（为有机氧基）；

[0097] - 甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚（为硫苯基 $\text{Y} = \text{SR}'$ ）；

[0098] - 丙烯腈和甲基丙烯腈（为氰基 $\text{Y} = \text{C}\equiv\text{N}$ ）；

[0099] - 丙烯酸和甲基丙烯酸（为羧基 $\text{Y} = \text{C}(\text{O})\text{OH}$ ）；

[0100] -（甲基）丙烯酸甲酯、正丁酯、叔丁酯、羟乙酯、缩水甘油酯（为氧代羰基 $\text{Y} = \text{C}(\text{O})\text{OR}'$ ）；

[0101] -N,N-二甲基-（甲基）丙烯酰胺、N,N-二异丙基-（甲基）丙烯酰胺、N-甲基-N-异丙基丙烯酰胺（为氨基甲酰基 $\text{Y} = \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}'\text{R}'')$ ）；

[0102] - 乙烯基甲基酮（为乙酰基 $\text{Y} = \text{C}(\text{O})\text{R}'$ ）；

[0103] - 乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯（为乙酰氧基 $\text{Y} = \text{OC}(\text{O})\text{R}'$ ）。

[0104] 优选上式 (II) 满足如下特点：

[0105] - R^3 选自氢和 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；

[0106] -Y 选自氯、基团 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}'\text{R}'')$ 和 $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ 。

[0107] 还更优选满足如下特点：

[0108] -Y 为基团 $\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ ；

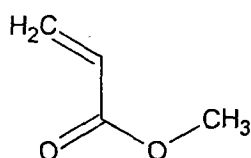
[0109] - R^3 为氢或甲基。

[0110] 满足以上更优选特点的单体 A 的实例可以尤其提及式 (II) 的丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体，其中 Y 为 $\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 且 R' 选自具有 1-8 个碳原子的烷基。

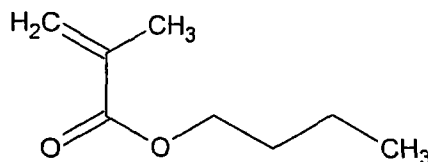
[0111] 满足以上优选特点的单体 A 的实例可以尤其提及其中 R' 为包含 1-4 个碳原子的烷基的丙烯酸酯 (R³ = 氢) 或甲基丙烯酸酯 (R³ = 甲基) 单体, 尤其选自丙烯酸甲酯 (R' 为甲基)、甲基丙烯酸甲酯 (R' 为甲基)、丙烯酸乙酯 (R' 为乙基)、甲基丙烯酸乙酯 (R' 为乙基)、丙烯酸正丁酯 (R' 为正丁基)、甲基丙烯酸正丁酯 (R' 为正丁基)、丙烯酸叔丁酯 (R' 为叔丁基)、甲基丙烯酸叔丁酯 (R' 为叔丁基)、丙烯酸羟乙酯 (R' 为羟基乙基)、甲基丙烯酸羟乙酯 (R' 为羟基乙基) 以及这些化合物的混合物的那些。

[0112] 为了清楚地解释, 下面列出单官能型的优选单体 A 的某些结构式:

[0113]

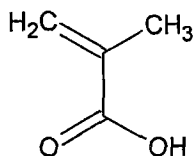


[0114] 丙烯酸甲酯

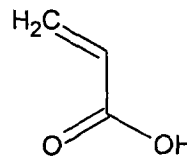


甲基丙烯酸正丁酯

[0115]

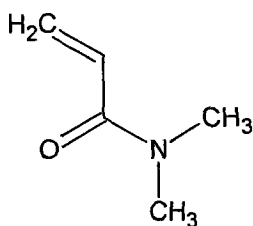


[0116] 甲基丙烯酸

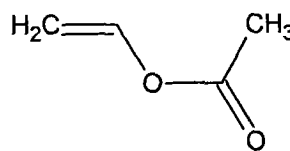


丙烯酸

[0117]

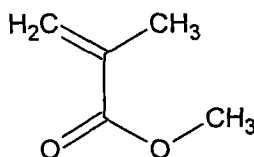


[0118] N, N- 二甲基丙烯酰胺



乙酸乙烯基酯

[0119]



[0120] 甲基丙烯酸甲酯

[0121] 优选使用丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯, 还更优选甲基丙烯酸甲酯 (简称为 "MMA")。

[0122] 双官能团型的单体 A 的实例可以使用上式 (II) 的二烯单体, 其中基团 Y 带有第二个可通过自由基聚合进行聚合的乙烯基或亚乙烯基。

[0123] 根据第一个优选实施方案, 单体 B 选自丙烯酸羟基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基酯和甲基丙烯酸羟基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基酯、丙烯酸 (C₁-C₄) 烷氧基甲硅烷基 -(C₁-C₄) 烷基酯和甲基丙烯酸 (C₁-C₄) 烷氧基甲硅烷基 -(C₁-C₄) 烷基酯以及这些单体的混合物。更优选单体 B 选自丙烯酸羟基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基酯、甲基丙烯酸羟基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基酯、丙烯酸

甲氧基甲硅烷基 (C_1-C_4) 烷基酯、甲基丙烯酸甲氧基甲硅烷基 (C_1-C_4) 烷基酯、丙烯酸乙氧基甲硅烷基 (C_1-C_4) 烷基酯、甲基丙烯酸乙氧基甲硅烷基 (C_1-C_4) 烷基酯以及这些化合物的混合物。

[0124] 单体 B 更尤其选自丙烯酸羟基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸羟基甲硅烷基丙酯、丙烯酸甲氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸甲氧基甲硅烷基丙酯、丙烯酸乙氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲硅烷基丙酯以及这些化合物的混合物。共聚单体 B 更尤其是丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯和甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯。

[0125] 根据本发明的另一个优选实施方案, 共聚单体 B 选自苯乙炔基- (C_1-C_4) 烷基羟基硅烷、苯乙炔基- (C_1-C_4) 烷基- (C_1-C_4) 烷氧基硅烷及这些化合物的混合物。共聚单体 B 更优选选自苯乙炔基- (C_1-C_4) 烷基羟基硅烷、苯乙炔基- (C_1-C_4) 烷基甲氧基硅烷、苯乙炔基- (C_1-C_4) 烷基乙氧基硅烷及这些化合物的混合物。

[0126] 共聚单体 B 更尤其选自苯乙炔基乙基羟基硅烷、苯乙炔基乙基甲氧基硅烷、苯乙炔基乙基乙氧基硅烷以及这些化合物的混合物。共聚单体 B 更尤其是苯乙炔基三甲氧基硅烷。

[0127] 优选共聚单体 B 在非芳族乙烯基聚合物中的摩尔含量大于 5%, 更优选为 5-30%, 尤其是 5-20%。

[0128] 此外, 单体 B 在本发明组合物中的重量含量优选为 10-30%, 更优选为 20-30%。

[0129] 根据本发明的另一个具体实施方案, 官能化的 NAVP 还以交联态存在, 即以三维形式存在以在高温下适当地保持填料的形态。

[0130] 所述交联可以通过任何已知方式提供, 例如用后处理, 或者根据更优选的实施方案通过至少一个共聚单体提供, 当然条件是该共聚单体为至少双官能的, 即至少带有一个能够在聚合时形成三维 NAVP 网络的第二官能团。所述交联可以有利地通过第三种共聚单体 (下面称为共聚单体 C) 的存在而提供。

[0131] 换句话说, 在该具体情况下, 所述 NAVP 为至少以下三种单体的共聚物, 优选所有三种单体可通过自由基聚合进行共聚:

[0132] - 第一种非芳族的乙烯基共聚单体 (“A”);

[0133] - 第二种带有式 (I) 的 Z 官能团的共聚单体 (“B”);

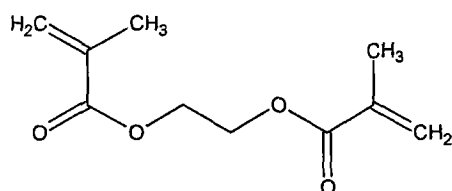
[0134] - 第三种交联共聚单体 (“C”), 即由所述聚合角度为至少双官能的单体。

[0135] 该称为“交联”的单体 C 可以为乙烯基或非-乙烯基、芳族或脂族单体。

[0136] 更优选带有两个可通过自由基聚合进行聚合的不饱和基团, 尤其是乙烯基的共聚单体适用于共聚单体 C, 尤其是选自多元醇 (尤其是二醇或三醇 (例如乙二醇、丙三醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷)) 的二 (甲基) 丙烯酸酯或三 (甲基) 丙烯酸酯、亚烷基二 (甲基) 丙烯酰胺 (例如亚甲基二-丙烯酰胺)、乙烯基芳族化合物, 优选带有至少两个乙烯基的苯乙烯化合物 (例如二异丙烯基苯 (DIB)、二乙烯基苯 (DVB)、三乙烯基苯 (TVB))) 以及这些共聚单体的混合物的那些。

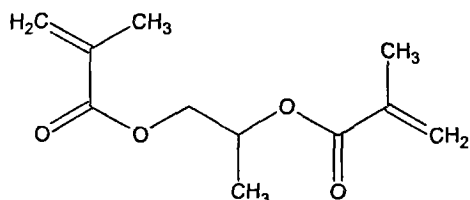
[0137] 以下列出优选单体 C 的这些实例的某些结构式:

[0138]



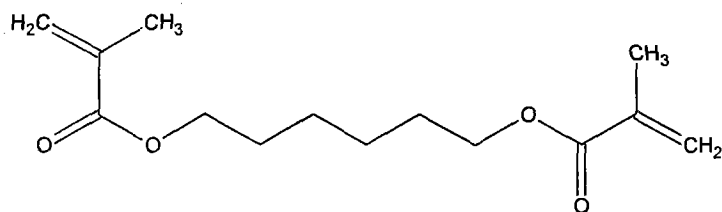
[0139] 二甲基丙烯酸乙二醇酯（简称为“EGDMA”）

[0140]



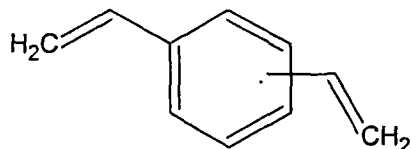
[0141] 二甲基丙烯酸丙二醇酯（简称为“PGDMA”）

[0142]



[0143] 二甲基丙烯酸己二醇酯（简称为“HGDMA”）

[0144]



[0145] 二乙烯基苯（简称为“DVB”）

[0146] 根据一个特别优选的实施方案，所用的 NAVP 为聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，或者为得自（甲基）丙烯酸酯单元为主要重量级份（优选至少等于或大于 50%，更优选等于或大于 70%）的共聚物，例如选自共聚物 MMA-TSPM-EGDMA、MMA-TSPM-PGDMA、MMA-TSPM-HGDMA 和 MMA-TSPM-DVB 的共聚物。

[0147] 带有前述官能团 Z 的共聚单体 B 或共聚单体 A 还可以用作交联共聚单体，当然条件是该共聚单体 B 或共聚单体 A 本身至少为双官能团且可以通过自由基聚合与其他共聚单体进行聚合。

[0148] 交联共聚单体 C 的重量比优选大于 1%，更优选大于 5%，尤其是 10-30%。

[0149] 还可以以少量比例，优选小于总单体重量的 20% 而添加多种其他的单体，例如二烯单体如丁二烯、异戊二烯、间戊二烯。

[0150] 根据本发明的一个特别优选的实施方案，单体 A、B 和 C 并不相同且均为乙烯基单体，尤其是均为非-芳族乙烯基单体。

[0151] 根据本发明的另一个是否与前述相结合的特别优选的实施方案，单体 A 和 B 带有一个可进行加成聚合的官能团，并且所述交联单体 C 仅带有两个可通过自由基聚合进行聚合的官能团。

[0152] 交联的 Z-官能化的 NAVP 可以通过任何适于使乙烯基共聚物进行官能化的合成方

法进行制备。

[0153] 优选,该合成通过不同单体的自由基聚合进行。该技术的原理是公知的,并且已经尤其应用于在 TSPM 存在下的 Z-官能化的聚苯乙烯(烷氧基硅烷或羟基硅烷)乳液的自由基聚合(例如参见 *Macromolecules* 2001,34,5737 和 *Macromolecules* 2002,35,6185)或者应用于在 DVB 存在下的交联聚苯乙烯(但并未官能化)的合成(*Polymer* 2000,41,481)。

[0154] 对于上述合成,非芳族乙烯基单体 A 优选为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体;官能化共聚单体 B(带有官能团 Z)优选选自 TSPM、TSPA、TSES 以及这些单体的混合物;交联共聚单体 C 本身为乙烯基化合物,优选选自 HGDMA、PGDMA、EGDMA、DVB 以及这些单体的混合物。

[0155] 因而可以得到 Z 官能化的交联 NAVP 在水乳液(通常例如每升水中为 100g 聚合物)中的纳米颗粒,即呈乳液形式。应以已知方式将所述聚合物“乳液”理解为是指由聚合物颗粒在含水介质中的悬浮液或乳液组成的胶体体系。

[0156] 如图 1 所示,这些依据以上 I-1-A 部分通过 TEM 而表征的 NAVP 纳米颗粒优选基本以球形存在(因而呈纳米珠粒形式),或者以分离态或者呈聚集体形式存在,其中所述聚集体本身可以进行凝聚。每个聚集体的纳米颗粒数通常为 2-100 个。

[0157] 这些纳米珠粒的平均直径可以例如通过如 I-1-A 部分所示的 TEM 而测量且优选为 10-100nm,更优选 10-60nm,尤其是 10-40nm。

[0158] 在本发明的橡胶组合物中,NAVP 填料的量优选 10-100phr(phr = 每一百份弹性体中的重量份)。由于后者的密度低,该量有利地为 10-80phr、优选 20-50phr,更优选严格大于 30phr。

[0159] 优选,所述 NAVP 填料还构成大于 80%,更优选大于 90%(体积%)的总增强填料,所述总的填料的少部分(优选小于 20 体积%,更优选小于 10 体积%)可以由其他增强填料,例如增强无机填料或碳黑构成。所述 NAVP 填料可以有利地构成总的增强填料。

[0160] 在此,“增强无机填料”应理解为是指无机或矿物填料,不管其颜色或来源(天然或合成),也称为“白色”填料、“清澈”填料或者“非黑色”填料,与碳黑不同,所述无机填料本身无需除偶联剂外的其他方式而可以使橡胶组合物增强,其中所述橡胶组合物意欲用于制造轮胎,换句话说,所述无机填料可以在增强功能上代替常规的轮胎级碳黑。

[0161] 除 NAVP 填料以外的可以使用的合适增强无机填料尤其为含硅型的矿物填料,尤其是二氧化硅(SiO_2)、含铝型的矿物填料,尤其是三氧化二铝(Al_2O_3)。所用二氧化硅可以为本领域熟练技术人员熟知的任何增强二氧化硅,尤其是 BET 表面积和 CTAB 比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ (优选 $30-400\text{m}^2/\text{g}$)的沉淀二氧化硅或发烟二氧化硅。作为高度分散的沉淀二氧化硅(HD 二氧化硅),例如应提及 Degussa 的二氧化硅 Ultrasil 7000 和 Ultrasil7005, Rhodia 的二氧化硅 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP, PPG 的二氧化硅 Hi-Sil EZ150G 以及 Huber 的二氧化硅 Zeopol 8715、8745 和 8755,诸如描述于申请 WO 03/016387 中的二氧化硅。增强三氧化二铝的实例为 Baikowski 的三氧化二铝.“Baikalox”“Al25”或 or Condea 的“APA-100RDX”“CR125”, Degussa 的“Aluminoxid C”或者 Sumitomo Chemicals 的“AKP-G015”。

[0162] NAVP 填料还可以结合碳黑使用,例如常用于轮胎中 HAF、ISAF、SAF 型的碳黑(例如高增强碳黑 N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375 或者根据意欲应用而使用更高系列的碳黑,如 N660、N683、N772)。

[0163] 碳黑在总的增强填料中的存在量可以在宽范围内变化,但是优选小于 NAVP 填料的量。有利的是可以小比例或极小比例地使用碳黑,优选的量小于 10phr,更优选小于 6phr,例如 0-3phr。在所示范围内,尤其由着色性能(黑色染色剂)和抗 UV 性能上具有益处,而不会对 NAVP 聚合物填料所提供的典型性能具有负面影响。

[0164] 总增强填料在本发明组合物中的量优选为 20-400phr,更优选 30-200phr。

[0165] II-2. NAVP 填料的母料

[0166] 根据本发明的最公知的实施方案,将前述 NAVP 纳米颗粒有利地借助母料而加入到本发明的橡胶组合物中,即将这些颗粒预先与至少一种二烯弹性体混合以利于然后将其加入最终的橡胶组合物中。

[0167] 应以已知方式将“母料”理解为是指即用的至少一种弹性体(更通常而言为聚合物)与增强填料、最终弹性体(或聚合物)组合物的前体混合物的混合物。

[0168] 至少包含前述的官能化的 NAVP 填料和二烯弹性体(或二烯弹性体混合物)的所述母料构成本发明的另一个主题。

[0169] 所述母料可以通过其本身为本发明主题的方法而制备,其包括如下步骤:

[0170] - 由弹性体乳液和官能化的 NAVP 乳液起始;

[0171] - 将它们完全混合;

[0172] - 将由此得到的混合物沉淀;

[0173] - 然后洗涤并干燥由此得到的沉淀。

[0174] 所述二烯弹性体乳液可以由在乳液中可得的聚合物(例如 SBR 溶液)或者起初在溶液中然后在有机溶剂与水的混合物中乳化的二烯弹性体而组成,其中所述乳化通常借助表面活性剂(有机溶剂在凝结或沉淀时除去)。

[0175] 将所述两种乳液完全混合的操作的进行应使聚合物填料合适地分散于二烯弹性体中,并且使整个混合物均化以形成固体物质的浓度优选 20-500g/l,更优选 50-350g/l 的乳液混合物。优选将两种起始乳液在混合之前稀释于水中(例如 1 体积水对 1 体积乳液)。

[0176] 两种乳液的混合物可以通过任何为本领域熟练技术人员已知的方法进行沉淀,例如通过机械作用或优选通过凝结剂的作用。

[0177] 所述凝结剂为易与水混合但不是弹性体的溶剂的任何液体化合物,例如盐的水溶液,优选醇或包含至少一种醇的溶剂混合物(例如醇与水、醇与甲苯)。更优选,所述凝结剂为一种醇,例如甲醇或异丙醇。凝结优选在搅拌和室温下,在大量凝结剂下进行;通常醇的体积至少为所用的两种已稀释的乳液总体积的两倍。在该步骤中,优选将两种乳液的混合物倒入凝结剂中,而反之则不可以。

[0178] 在洗涤或干燥之后,得到包含至少所选的二烯弹性体(例如 NR 或 SBR)和植入于弹性体基体中的 NAVP 纳米颗粒的呈橡胶“碎粒”形式的母料。

[0179] 可以在所述母料中加入多种添加剂,不管它们是用于母料或用于使用该母料的最终的橡胶组合物中(例如稳定剂、用于着色的碳黑和抗 UV 剂、增塑剂和抗氧化剂等)。

[0180] 母料的弹性体可以为任何二烯弹性体,不管是否与本发明的橡胶基体相同或不同。可以有利地使用相同的二烯弹性体并将母料中的 NAVP 量调节为用于组合物的意欲的最终量,而不必在制备本发明组合物的过程中添加二烯弹性体。

[0181] II-4. 偶联剂

[0182] 与诸如二氧化硅的任何无机增强填料一样，Z-官能化的 NAVP 填料需要使用偶联剂（也称为粘合剂）以在颗粒表面和二烯弹性体之间提供足够的连接并充分实现其在本发明组合物中的增强填料的功能。

[0183] 应指出的是至少为双官能的偶联剂尤其具有简化的通式“ U_1-T-U_2 ”，其中：

[0184] $-U_1$ 代表可以与填料进行物理和 / 或化学连接的官能团（“ U_1 ”官能团）；

[0185] $-U_2$ 代表可以与二烯弹性体进行物理和 / 或化学连接的官能团（“ U_2 ”官能团），例如借助硫原子；

[0186] $-T$ 代表可以连接 U_1 和 U_2 的二价基团。

[0187] 具有不同效果的（二氧化硅 / 二烯弹性体）偶联剂在大量文件中已有所描述且为本领域熟练技术人员所熟知。可以使用任何在二烯橡胶组合物中可以确保在增强无机填料（例如二氧化硅）与二烯弹性体间具有有效键接的偶联剂，其中所述二烯橡胶组合物可用于制造轮胎，尤其可以使用有机硅烷或多官能聚有机硅氧烷。

[0188] 尤其使用例如描述于申请 W003/002648 和 W003/002649 中的多硫代的硅烷，其根据具体结构称为“对称”或“不对称”。

[0189] 尤其适于本发明为满足如下通式 (III) 的所谓的“对称”多硫代硅烷：

[0190] (III) $Q-A-S_n-A-Q$ ，

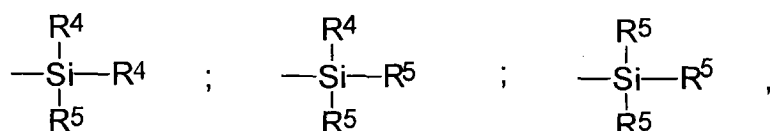
[0191] 其中：

[0192] $-n$ 为 2-8 的整数（优选 2-5）；

[0193] $-A$ 为二价烃基（优选 C_1-C_{18} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基，更尤其是 C_1-C_{10} 亚烷基，特别是 C_1-C_4 亚芳基，尤其是亚丙基）；

[0194] $-Q$ 相应于下式之一：

[0195]



[0196] 其中：

[0197] $-$ 基团 R^4 ，可以被取代或不被取代，可以相同或不同，表示 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{18} 环烷基或 C_6-C_{18} 芳基（优选 C_1-C_6 烷基、环己基或苯基，尤其是 C_1-C_4 烷基，更尤其是甲基和 / 或乙基）；

[0198] $-$ 基团 R^5 ，可以被取代或不被取代，可以相同或不同，表示羟基、 C_1-C_{18} 烷氧基或 C_5-C_{18} 环烷氧基（优选选自羟基、 C_1-C_8 烷氧基和 C_5-C_8 环烷氧基的基团，更优选选自羟基、 C_1-C_4 烷氧基的基团，尤其是羟基、甲氧基和乙氧基）。

[0199] 在上式 III 中的多硫代硅烷混合物的情况下，尤其是可市购的常规混合物的情况下，“ n ”的平均值为分数，优选 2-5，更优选接近 4。然而，本发明还可以有利地使用二硫代的硅烷 ($n = 2$)。

[0200] 多硫代硅烷的实例可以更尤其提及二-((C_1-C_4) 烷氧基- (C_1-C_4) 烷基甲硅烷基- (C_1-C_4) 烷基)的多硫化物（尤其是二硫化物、三硫化物或四硫化物），例如二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)的多硫化物。在这些化合物中，尤其使

用简称为 TESPT 的二 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物, 其式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 或简称为 TESP 的二 - (三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物, 其式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 。

[0201] 有利的偶联剂的实例还可以提及二 - (单 (C_1-C_4) 烷氧基 - 二 (C_1-C_4) 烷基甲硅烷基丙基) 的多硫化物 (尤其是二硫化物、三硫化物或四硫化物), 更尤其是描述于申请 W002/083782 中的二 - 单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基的四硫化物或二硫化物。

[0202] 除上述多硫代的烷氧基硅烷外的其他偶联剂的实例可以尤其提及描述于 W002/30939 和 W002/31041 中的双官能的聚有机硅氧烷或者羟基硅烷的多硫化物 (上式 III 中的 $R^5 = OH$)。

[0203] 在本发明组合物中, 偶联剂的量有利地小于 10phr, 应理解的是通常希望使用尽可能少的偶联剂。偶联剂的量优选小于 7phr, 更优选小于 5phr, 尤其是 0.5-4phr。

[0204] 可以预先将偶联剂接枝 (经由“ U_2 ”官能团) 到本发明组合物的二烯弹性体上, 由此官能化或“预偶联”的弹性体则包含自由的用于聚合物填料的“ U_1 ”官能团。还可以预先将偶联剂经由其 Z 官能团而接枝 (经由“ U_1 ”官能团) 到 NAVP 填料上, 由此“预偶联”的填料则可以借助自由的“ U_2 ”官能团而与二烯弹性体连接。然而, 尤其由于更好地对未固化态组合物进行加工, 优选使用或者接枝到聚合物填料或者为自由态 (即, 非接枝) 的偶联剂。

[0205] II-5. 各种添加剂

[0206] 本发明的橡胶组合物还包含通常用于制备轮胎的弹性体组合物中的所有或某些常规添加剂, 例如增塑剂或增量油 (后者的性质为芳族或非芳族的)、颜料、保护剂如抗臭氧蜡, 化学抗臭氧剂、抗氧化剂、抗疲劳剂、增强或增塑树脂、亚甲基给体 (例如酚醛环氧树脂) 或给受体 (例如 HMT 或 H3M)、或者基于硫或者基于硫和 / 或过氧化物和 / 或双马来酰亚胺给体的交联体系、硫化加速剂或硫化活化剂。

[0207] 优选这些组合物包含至少一种选自萘油、蜡油、MES 油、TDAE 油、甘油酯 (尤其是三油酯)、 T_g 优选大于 $30^\circ C$ 的烃增塑树脂以及这些化合物的混合物作为优选的非芳族或极低芳香性的增塑剂。所述优选的增塑剂的总量优选为 10-50phr, 更优选 20-40phr。

[0208] 在这些烃增塑树脂中 (应指出的是名称“树脂”用于固体化合物), 尤其应提及 α -蒎烯、 β -蒎烯、二戊烯或聚柠檬油精、C5 级份, 例如 C5 级份 / 苯乙烯共聚物或 C5/C9 级份共聚物, 它们可单独使用或与诸如 MES 或 TDAE 油灯增塑油一起使用。

[0209] 为了增强前述的填料 (即, NAVP 聚合物填料加上碳黑和 / 或无机填料如 HD 二氧化硅, 若适用的话), 取决于意欲应用, 还可以加入例如可用于使侧壁或轮胎面着色的惰性填料 (非增强性), 例如粘土颗粒、斑脱土颗粒、滑石颗粒、白垩颗粒、高岭土颗粒。

[0210] 除偶联剂外, 这些组合物还可以含有偶联活化剂、增强无机填料的遮盖剂 (例如包含一个 U_1 官能团), 或更优选由于改进无机填料在橡胶组合物中的分散且降低组合物的粘度而以已知方式加入加工助剂以改进其在未固化态下的加工性, 这些试剂例如为可水解的硅烷如烷基烷氧基硅烷 (尤其是烷基三乙氧基硅烷)、多元醇、聚醚 (例如聚乙二醇)、伯胺、仲胺或叔胺 (例如三烷醇胺)、羟基化或可水解的聚有机硅氧烷, 例如 α, ω -二羟基-聚有机硅氧烷 (尤其是 α, ω -二羟基-聚甲基硅氧烷)。

[0211] II-6. 橡胶组合物的制备

[0212] 本发明的组合物按在合适的混合机中例如使用本领域数量技术人员熟知的两个

连续制备阶段而制造：第一个在至多为预设定的最大温度的高温（此时 110–190℃，优选 120–170℃）下的热机械操作或捏合（有时称为“非制备”阶段）阶段，然后为在低温下，通常低于 120℃，例如 60–100℃下的第二个热机械操作阶段（有时称为“制备”阶段），在完成阶段加入交联或硫化体系。

[0213] 根据最公知的实施方案，将 NAVP 纳米颗粒以前述的母料形式加入本发明组合物中。

[0214] 例如，将除硫化体系外的本发明组合物的所有成分，尤其是在母料中的 NAVP 填料和偶联剂在第一个所谓的非制备阶段中通过捏合而完全混合，即将这些不同的基本成分加入混合机中并在一个或多个步骤中进行热机械捏合直至达到预设定的温度。在该非制备想中的捏合总时间优选 1–15 分钟。

[0215] 将在第一个非制备阶段中得到的混合物冷却，然后再低温下将硫化体系通常加入外部混合机（例如敞开研磨机）之中；然后将所有组合物混合数分钟（制备相），例如 2–15 分钟。

[0216] 合适的硫化体系优选基于硫和促进剂。可以使用在硫存在下的任何可以作为二烯弹性体的硫化促进剂，尤其是选自 2- 巯基苯并噻唑基二硫化物（简称为“MBTS”）、N- 环己基 -2- 苯并噻唑基亚硫酸胺（简称为“CBS”）、N,N- 二环己基 -2- 苯并噻唑基亚硫酸胺（简称为“DCBS”）、N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑基亚硫酸胺（简称为“TBBS”）、N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑基亚硫酸胺（简称为“TBSI”）以及这些化合物的混合物的那些。优选使用亚磺酰胺型的主促进剂。

[0217] 可以向该硫化体系中（在第一个非制备阶段和 / 或制备阶段中）加入各种已知的次硫化促进剂或活化剂，例如氧化锌、脂肪酸如硬脂酸、胍衍生物（尤其是二苯基胍）等。硫代量优选 0.5–3.0phr 且主促进剂的量优选 0.5–5.0phr。

[0218] 然后将由此得到的最终组合物压制，例如压制为膜或片的形式（尤其用于在实验室中进行表征），或者挤出为可例如用作载客车辆的轮胎面的橡胶型材的形式。

[0219] 硫化（或固化）以已知形式在通常为 130–200℃的温度下进行充分的时间，所述时间尤其取决于固化温度、所用硫化体系和所述组合物的硫化动力学而在 5–90 分钟之间变化。

[0220] III. 实施方案的实施例

[0221] III-1 测试 1

[0222] 在以下实施方案的实施例中，通过三种不同单体 - 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 和填料 A：甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯 (TSPM) 或填料 B：丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯 (TSPA) 的自由基聚合而合成 (Z-) 官能化的交联聚甲基丙烯酸酯的两种填料 - 然后将其以母料形式加入轮胎的橡胶组合物中，其中所述母料通过将 NAVP 填料的乳液和二烯弹性体 (SBR) 的乳液进行共沉淀而获得。

[0223] 根据一个特别优选的实施方案，带有 Z 官能团（在此为 TSPM 或 TSPA）的共聚单体 B 的重量比为 20–30%，并且交联共聚单体 C 的重量比（在此为 EGDMA）为 10–30%。

[0224] A. 聚甲基丙烯酸酯纳米颗粒的合成：

[0225] 与除 SDS（在固态下鼓泡）溶液外的所用所有含水溶液一样预先将不同单体进行氮气鼓泡。反应在配有机械搅拌方式的 1.5l 的反应器中进行。在加入 840ml 水并在搅拌

下氮气鼓泡 30 分钟之后,依次加入作为表面活性剂的 50ml 0.9mol/l 的十二烷基硫酸钠水溶液、50ml 1mol/l 的磷酸氢钠和磷酸二氢铵的等摩尔缓冲溶液。向该 pH 缓冲为 7 且在 350rpm 下搅拌及加热至 60℃的溶液中按如下顺序加入单体填料:

[0226] 填料 A:48.7g MMA(或重量比为 47.1%),29.1g EGDMA 重量比为 28.1%),然后 25.6g TSPM(重量比 24.8%)。

[0227] 填料 B:48.7g MMA(或重量比为 47.8%),29.1g EGDMA(重量比为 28.6%),然后 24.1g TSPA(重量比为 23.7%)。

[0228] 在剧烈搅拌(350rpm)下,然后向所得乳液中加入 45ml 过硫酸钾的水溶液(0.125mol/l)。然后在 60℃下搅拌 60 分钟后,将 18ml 苯醌水溶液(0.5mol/l)加入聚合介质中。在与弹性体混合以前将反应介质冷却(通过干法萃取测量的转化率:填料 A:99%;填料 B:94%)。

[0229] 由此得到的官能化的交联聚甲基丙烯酸酯呈包含约 10 重量%固体(NAV)和水(约 90%)的乳液形式。

[0230] 填料 A 乳液依据 I-1-A 部分进行表征。图 1 给出的 TEM 照片显示本发明的纳米颗粒(初级颗粒)呈纳米珠粒形式,其主要部分的直径为 20-60nm。平均的圆直径等于 34nm(标准误差 6nm)。

[0231] 在该阶段中,分离并干燥聚甲基丙烯酸酯(填料 A)以通过分析硅的量而评估由单 TSPM 提供的(Z-)官能化的量,其通过如下程序:

[0232] - 第一步,通过煅烧并然后通过碱熔化所得灰烬而将样品溶解于含水介质中;

[0233] - 第二步,通过感应耦合等离子原子发射光谱仪(ICP/AES)对硅进行定量分析。

[0234] 更准确地说,按如下进行操作:将样品在 525℃下煅烧 2 小时。然后在 1150℃(±50℃)下用四硼酸锂(例如每 1g 煅烧的填料为 2g)对所得灰烬进行熔化约 25 分钟。冷却之后,将所得的全部珠粒在 80℃下溶于稀释为 2%的盐酸水中。然后将该溶液转移并在容量瓶中调节。

[0235] 然后通过 ICP/AES 对容量瓶中硅的含量进行分析:将含水溶液经由引导系统转移到氩气等离子区中,在此进行脱溶剂、原子化然后将存在的原子进行激发/离子化的阶段。然后借助单色仪而选择位于 251.611nm 的硅发射线,然后相对于校正曲线而定量,其中所述校正曲线由相应元素的确证的标准溶液而制备(发射线的强度 I 与相应元素的浓度 C 成比例)。

[0236] 结果依据下式以相对于干燥样品(预先在 105℃下干燥 2 小时)的质量%硅而表示:

[0237]

$$\% \text{ Si} = C \cdot V \cdot (100/M)$$

[0238] 其中:

[0239] -C = 以 mg/l 表示的 Si 浓度;

[0240] -V = 以 l 计的容量瓶的体积;

[0241] -M = 以 mg 计的样品重量。

[0242] 由此测得的硅量等于 2.6%(±0.2%),因此基本等于理论量(即 2.8%)。

[0243] 填料 A 纳米颗粒的密度使用氦比重计在粉末上测量, 所得值等于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0244] B. 制备母料:

[0245] 然后将聚甲基丙烯酸酯乳液直接加入 SBR 二烯弹性体中以得到如以上 II-2 部分所示的母料。用于母料 (如用于最终橡胶组合物) 中的聚甲基丙烯酸酯填料的量为 39phr (每一百份弹性体中的重量份)。

[0246] 以本领域熟练技术人员已知的方式在如下条件下制备 SBR 乳液: 聚合温度: 5°C ; 表面活性剂: 十二烷基硫酸钠; 引发剂: 铁 II 盐 / 过氧化氢氧化还原体系。转化率为 50-60% 左右。由此制备的 SBR 具有如下特性: 在 25°C 下在甲苯中 $0.1\text{g}/\text{dl}$ 的固有粘度: 3.11; Mooney 粘度 (MS) 等于 67; T_g (DSC) = -52°C ; 微结构: 苯乙烯 23.6%, 丁二烯相: 乙烯基 15.0%, 反式 70.1%, 顺式 14.9%。

[0247] 在制备母料之前, 通过称量干燥的萃取物而测定 SBR 乳液的干燥物质的量。将 SBR 乳液在水中稀释至其体积的 3 倍, 即:

[0248] 填料 A: 652ml $177.1\text{g}/\text{l}$ (115.4g SBR) SBR 乳液和 1304ml 稀释水。

[0249] 填料 B: 408ml $195.9\text{g}/\text{l}$ (80g SBR) SBR 乳液和 820ml 稀释水。

[0250] 一旦合成结束, 将聚甲基丙烯酸酯填料乳液冷却至室温, 然后将其加入到稀释至比例为填料 39phr 的 SBR 乳液中, 即:

[0251] 填料 A: 497ml $90.5\text{g}/\text{l}$ (45g 填料) 的聚甲基丙烯酸酯填料乳液,

[0252] 填料 B: 368ml $84.8\text{g}/\text{l}$ (31.2g 填料) 的聚甲基丙烯酸酯填料乳液。

[0253] 将所得混合物温和地进行均匀化。在 $100\text{ml}/\text{分钟}$ 的速率下, 然后将混合物加入填料 A: 5000ml; 填料 B: 在 350rpm 下搅拌的 3500ml 甲醇。将由此得到的沉淀在滤纸上过滤, 用水洗涤直至在洗涤水中只有少量泡沫且用硝酸银测试洗涤水为阴性。在减压和氮气下且在 60°C 下将洗涤的沉淀干燥 3-4 天。由此收集 156g (填料 A) 和 107.7g (填料 B) 的干燥母料。

[0254] C. 制备橡胶组合物:

[0255] 按如下以常规方式制备对比组合物 (HD 二氧化硅填料): 首先 (“非制备相”) 将用 37.5phr 的油预先延展的 SBR 弹性体与部分填料加入密闭式混合机中, 其起始点槽温约为 90°C 。在合适的捏合时间 (约 1 分钟) 之后, 加入偶联剂和剩余的填料部分。在 2 分钟之后加入除硫化体系外的其他成分。然后将密闭式混合机填充至 75%。然后进行约 6 分钟的热机械操作, 平均刀速为 70rpm, 直至得到 135°C 的落温 (dropping temperature)。

[0256] 第二个和第三个组合物的程序是相同的, 此时加入本发明的 NAVP 填料 (聚甲基丙烯酸酯), 不同之处为在开始将预先制备的包含 39phr NAVP 颗粒的呈母料形式的 NAVP 填料和二烯弹性体一次性加入; 然后逐步加入增量油 (37.5phr TDAE 油)。

[0257] 在热机械捏合操作之后, 收集所得的混合物并冷却, 然后将硫化体系 (硫和亚磺酰胺型的主促进剂) 在 30°C 下加入密闭式混合机中 (“制备相”), 将每种成分混合适当的时间 (5-12 分钟)。

[0258] 然后将由此得到的组合物或者压制为橡胶片 (2-3mm 的厚度) 的形式以测量其机械性能, 或者挤出为轮胎的半成品形式, 例如胎面。在压力下在 150°C 下进行硫化 (固化) 40 分钟。

[0259] D. 对比橡胶性能的测试:

[0260] 该测试的目的是对比 NAVP 纳米颗粒和常规无机填料 (HD 二氧化硅) 的性能。

[0261] 为此, 对依据以上部分 C 而制备的三个组合物进行对比, 所述组合物的常规配制剂常用于高性能轮胎 (称为“绿色轮胎”的低能耗的载客车辆的轮胎) 面, 其结合了低的滚动阻力和高的耐磨性。所选择的用于增强对比组合物的 HD 二氧化硅为以已知方式具有极高增强能力的轮胎级二氧化硅 (Rhodia 的 “Zeosil” 型 “1165MP” - 密度约为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$)。

[0262] 对于对比组合物, 所用二烯弹性体为 SBR, 其合成描述于在 III-2 部分, 预先由 37.5% TDAE 油进行延展 (即每 100phr 的干燥 SBR 为 37.5phr 油)。

[0263] 测试的三种组合物严格相同, 不同之处为增强填料的性质:

[0264] - 组合物 C-1: HD 二氧化硅 (对比);

[0265] - 组合物 C-2 (本发明): Z- 官能化的 NAVP (TSPM);

[0266] - 组合物 C-3 (本发明): Z- 官能化的 NAVP (TSPA)。

[0267] 将增强填料的量调节至与填料相同的体积比 (相同体积 - 即每种组合物中的填料约 19% -)。聚合物填料的比表面积越小, 则加入到组合物 C-2 和 C-3 中的 TESPT 偶联剂的量越低。

[0268] 在组合物 C-2 和 C-3 中 (本发明), NAVP 纳米颗粒约为总的增强填料的 97% (体积比), 后者包含少量的碳黑 (2phr)。

[0269] 表 1 和 2 依次显示不同组合物的配置剂 (表 1- 以 phr 表示的不同产品的量) 以及其在 150°C 固化 40 分钟之前和之后的性能 (表 2)。

[0270] 表 2 的不同检测结果显示与对比组合物 C-1 相比, 本发明的组合物 C-2 和 C-3:

[0271] - 在未固化态下, 具有改进的硫化动力学 (常数 K);

[0272] - 与对比组合物 (当然在固化后不同) 相比, 密度显著下降约 16% (使用氦比重计测量);

[0273] - 在固化之后, 高形变 (M100、M300、M400) 下的平衡模量值 (对本领域熟练技术人员而言, 这是高增强水平的表示) 等于参比 HD 二氧化硅所给出的值;

[0274] - 最重要的是, 如 $\tan(\delta)_{\max}$ 及 G^* 的极大降低 (这被认为是滚动阻力和滚动加热降低的指示) 所示, 意外地, 滞后性得以显著改进。

[0275] III-2 测试 2

[0276] 在下面的制备实施例中, 将在 III-1-A (填料 B) 段中通过三种不同单体 - 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 和丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯 (TSPA) - 的自由基聚合而合成的官能化 (Z) - 且交联的聚甲基丙烯酸酯填料以母料形式加入轮胎的橡胶组合物中, 其中所述母料通过将 NAVP 填料乳液和 NR 乳液共沉淀而获得。

[0277] A. 母料的制备

[0278] 直接将聚甲基丙烯酸酯乳液加入天然橡胶中。在母料中聚甲基丙烯酸酯填料的希望含量为 39phr (每一百份弹性体中的重量份)。

[0279] 在制备母料之前通过称量干燥萃取物而测定 NR 乳液的干物质的量。用水将 NR 乳液稀释三倍, 即, 447ml 178.8g/l (80g NR) 的 NR 乳液和 900ml 稀释水。

[0280] 一旦合成结束, 将聚甲基丙烯酸酯填料乳液 (在 III-1-A 段中合成的填料 B) 冷却至室温, 然后将其加入到稀释至 39phr 填料比例的 NR 乳液中, 即 368ml 84.8g/l (31.2g 填

料)的聚甲基丙烯酸酯填料乳液。将所得混合物温和地进行均化。在 100ml/ 分钟的速率下,然后将混合物加入在 350rpm 下搅拌的 3500ml 甲醇中。通过滤纸将由此得到的沉淀过滤,用水洗涤直至洗涤水中只有少量泡沫且用硝酸银测试洗涤水为阴性。在减压和氮气下且在 60℃下将洗涤的沉淀干燥 3-4 天。由此收集 110g 干燥母料。

[0281] B. 橡胶的性能测试

[0282] 然后,按前述的测试 1 而制备两种 NR 橡胶的组合物(落温约为 145℃),这两种组合物的不同之处进在于其增强填料的性质如下:

[0283] - 组合物 C-4(对比):HD 二氧化硅;

[0284] - 组合物 C-5(本发明):TSPA- 官能化的 NAVP。

[0285] 作为优选的应用实施例,该橡胶组合物常用于通常基于 NR 橡胶基体的与路面接触系统中的部件(尤其用于载重车辆),尤其是轮胎,例如轮胎的内部安全承重件、侧壁、轮胎的珠区、胎面的衬层以及这些轮胎的胎面。

[0286] 将增强填料的含量调节至与填料相同的体积比例(相同体积-即每种组合物中的填料约 17% -)。由于聚合物填料的比表面积较小,加入到组合物 C-5 中的 TESPT 偶联剂的量因而显著较低。在本发明的组合物 C-5 中,NAVP 填料占增强填料的总量的 97%(体积比),后者包含少量的碳黑(1phr)。

[0287] 表 3 和 4 依次显示不同组合物的配置剂(表 3- 以 phr 表示的不同产品的量)以及其在 150℃固化 25 分钟之前和之后的性能(表 4)。

[0288] 表 4 的不同检测结果显示与对比组合物 C-4 相比,本发明的组合物 C-5:

[0289] - 在未固化态下,具有相近的焦烧安全性(Ti)和硫化动力学(常数 K);

[0290] - 密度显著下降(约 14%);

[0291] - 在固化之后,在非常高的形变(M600)下的模量值更高,这表明由 NAVP 填料提供的增强水平很高,若该增强水没有超过参比 HD 二氧化硅提供的增强水平的话,则其至少与其相等;

[0292] - 最重要的是,滞后性再次得以显著改进($\tan(\delta)_{\max}$ 和 ΔG^* 值非常显著地降低)),这很大程度上证实了由合成二烯弹性体(SBR)观察到的所有结果。

[0293] 总之,本发明的组合物的具体聚合物填料由于其与诸如碳黑或 HD 二氧化硅的常规增强填料相比具有显著下降的密度,可以使聚合物组合所述组合物的重量显著降低。

[0294] 该目的不仅没有使增强下降(与常规填料对比),而且可以显著降低滞后性(与诸如 HD 二氧化硅的常规增强无机填料相比进一步得以改进),其中所述增强与耐磨性或耐裂性同义,其中所述滞后性与滚动阻力或滚动加热同义。

[0295] 最后,必须强调的一个重要的 NAVP 填料的优点:由于聚合物基体的密度基本等于 NAVP 填料本身的密度,因此可以增加增强填料的量而不会使所述聚合物基体的密度得以增加。

[0296] 表 1

[0297]

组合物号码	C-1	C-2	C-3
SBR(1)	100	100	100
HD 二氧化硅 (2)	77	—	—
NAVP 填料 (3)	—	39	—
NAVP 填料 (8)	—	—	39
偶联剂 (4)	6.2	1.8	1.8
碳黑 (N234)	2	2	2
油 (5)	37.5	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧化剂 (6)	1.9	1.9	1.9
硫	1.5	1.5	1.5
促进剂 (7)	2.5	2.5	2.5

[0298] (1) SBR 弹性体 (合成描述于 III-B 部分) ;

[0299] (2) HD 二氧化硅 (Rhodia 的 "Zeosil" 型 "1165MP") ;

[0300] (3) Z- 官能化的 NAVP (合成如 III-A 部分 :fillerA) ;

[0301] (4) TESPT (Degussa 的 "Si69") ;

[0302] (5) TDAE 增量油 (Klaus Dahleke 的 "Vivatec500") ;

[0303] (6) N-1,3- 二甲基丁基 -N- 苯基对苯二胺 (Flexsys 的 "Santoflex 6-PPD") ;

[0304] (7) N- 环己基 -2- 苯并噻唑基亚磺酰胺 (Flexsys 的 "Santocure CBS") ;

[0305] (8) Z- 官能化的 NAVP (合成如 III-A 部分 :FillerB)。

[0306] 表 2

[0307]

组合物号码	C-1	C-2	C-3
<u>固化之前的性能：</u>			
K (min ⁻¹)	0.105	0.151	0.217
密度 (g/cm ³)	1.19	1.01	1.02
<u>固化之后的性能：</u>			
M100 (MPa)	3.5	3.5	4.8
M300 (MPa)	11.1	10.6	13.3
M400 (MPa)	17.0	17.0	18.8
ΔG*	5.6	0.8	1.2
tan(δ) _{max}	0.300	0.185	0.187

[0308] 表 3

[0309]

组合物号码	C-4	C-5
NR (1)	100	100
HD 二氧化硅 (2)	50	—
NAVP 填料 (3)	—	25.7
碳黑 (N234)	1	1
偶联剂 (4)	4	1.16
ZnO	3	3
硬脂酸	2.5	2.5
抗氧化剂 (5)	1.5	1.5
硫	1.5	1.5
促进剂 (6)	1.8	1.8

[0310] (1) 天然橡胶；

[0311] (2) HD 二氧化硅 (Rhodia 的“Zeosil”型“1165MP”)；

[0312] (3) TSPA- 官能化 NANAVP (根据 III-1-A 段而合成, 填料 B)；

[0313] (4) TESPT (Degussa 的“Si69”)；

[0314] (5) N-1,3- 二甲基丁基 -N- 苯基对苯二胺 (Flexsys 的“Santoflex 6-PPD”)；

[0315] (6) N- 环己基 -2- 苯并噻唑基亚磺酰胺 (Flexsys 的“Santocure CBS”)。

[0316] 表 4

[0317]

组合物号码	C-4	C-5
<u>固化之前的性能：</u> K (min ⁻¹) 密度 (g/cm ³)	0.327 1.16	0.307 1.00
<u>固化之后的性能：</u> M100 (MPa) M300 (MPa) M400 (MPa) M600 (MPa) ΔG^* $\tan(\delta)_{\max}$	3.9 13.2 19.1 25.8 2.51 0.199	4.8 13.0 19.9 28.8 1.31 0.144

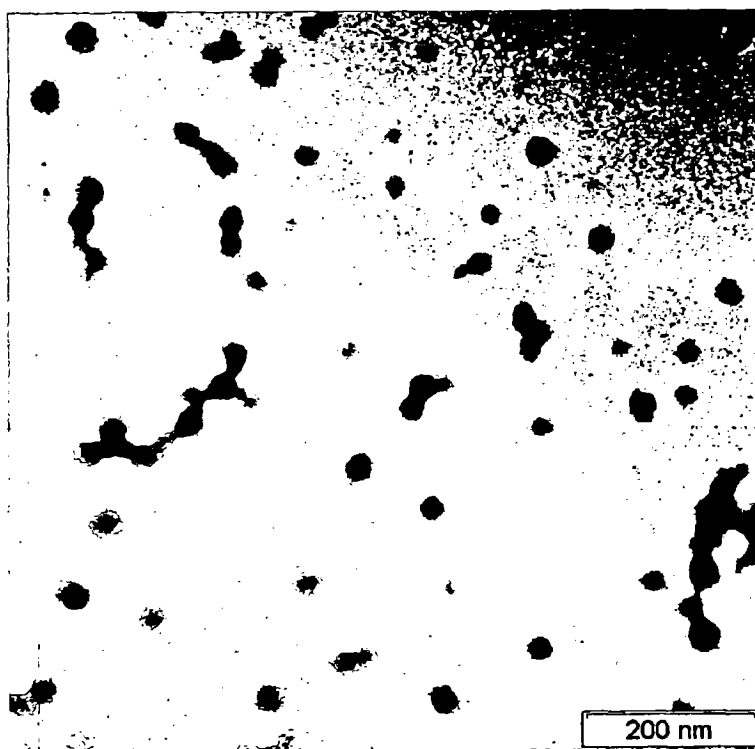


图 1