

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 21/00

C08K 3/36

C08G 77/392

B60C 1/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 98807657.8

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214069C

[22] 申请日 1998.7.10 [21] 申请号 98807657.8

[30] 优先权

[32] 1997.7.11 [33] FR [31] 97/09047

[32] 1998.2.4 [33] FR [31] 98/01452

[86] 国际申请 PCT/EP1998/004308 1998.7.10

[87] 国际公布 WO1999/002602 法 1999.1.21

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.27

[71] 专利权人 米什兰集团总公司

地址 法国克莱蒙费朗

[72] 发明人 弗雷德里克·希龙 克洛德·拉福雷

让-吕克·芒热雷

审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘 玲

权利要求书 5 页 说明书 31 页 附图 1 页

[54] 发明名称 以聚有机硅氧烷为偶联剂及白色填料增强的二烯橡胶组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于制造轮胎台面的硫磺硫化型橡胶组合物，其包含至少一种二烯弹性体、一种作为增强填料的白色填料和一种作为偶联剂（白色填料/弹性体）的多官能化聚有机硅氧烷组成，其中该多官能化聚有机硅氧烷每分子含有： α ）首先在硅原子上含有至少一种直链或支链 $C_1 - C_{15}$ 烷氧基的第一种硅氧基单元，和 β ）其次在硅原子上含有至少一种具有通式 $Z - SH$ 的第二种硅氧基单元， Z 是优选含有 2 - 30 个碳原子的一个直链或支化二价连接基。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种用于制造轮胎的硫磺硫化型橡胶组合物，其包含至少一种二烯弹性体、一种作为增强填料的白色填料和在所述白色填料和弹性体之间提供偶联的含有至少两种官能团 Y 和 X 的一种偶联剂，该偶联剂一方面通过 Y 官能团连接到所述白色填料上，另一方面通过 X 官能团连接到所述弹性体上，该组合物的特征在于，所述偶联剂由一种多官能化聚有机硅氧烷组成，其中该多官能化聚有机硅氧烷的每个分子含有：

α)首先在硅原子上含有作为 Y 官能团的至少一种选自于 C_1-C_{15} 直链或支链烷氧基的基团 (i) 的第一种硅氧基，和

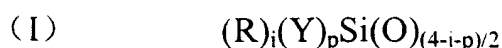
β)其次在硅原子上含有作为 X 官能团的至少一种具有通式 Z-SH 的基团 (2i) 的基团，Z 是含有 2-30 个碳原子的直链或支化二价连接基。

2、根据权利要求 1 的组合物，其中所述聚有机硅氧烷可包含至少一种第三种官能化硅氧基单元，该单元在硅原子上含有作为 W 官能团的至少一种由烯化不饱和烃链组成的基团 (3i)，所述烯化不饱和链通过硫化反应得到 X 官能团，并通过 Si-C 链连接到硅原子上且包含 2-30 个碳原子。

3、根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中所述基团(i)是 C_1-C_6 烷氧基，并且 Z 是直链或支化的 C_2-C_{10} 亚烷基或亚烷基-亚环烷基，该亚烷基-亚环烷基的亚烷基部分具有与上述相同的定义，且它的环状部分含有 5-12 个碳原子。

4、根据权利要求 1 的组合物，其中所述多官能化聚有机硅氧烷的每个分子含有：

α)首先，至少一种下列通式的第一种官能化硅氧基单元



其中：

$i=0, 1$ 或 2 ; $p=1, 2$ 或 3 ; 其条件是 $i+p=1, 2$ 或 3 ;

R 是一个单价烃基, 其选自于直链或支化 C_1 - C_6 烷基和芳基, 当 $i=2$ 时, R 基团是相同或不同的;

Y 是一个上述定义的基团 (i), 当 $p=2$ 或 3 时, 基团 Y 是相同或不同的;

β) 其次, 至少一种下列通式的第二种官能化硅氧基单元



其中:

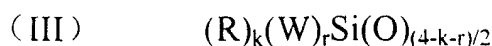
$j=0, 1$ 或 2 ; $q=1, 2$ 或 3 ; 其条件是 $(j+q)=1, 2$ 或 3 ;

R 具有与上述单元(i)的取代基 R 相同的定义;

X 是一个上述定义的(2i)基团, 当 $q=2$ 或 3 时, 基团 X 是相同或不同的。

5、根据权利要求 4 的组合物, 其中所述的多官能化聚有机硅氧烷每个分子中还含有:

γ) 至少一种具有下列通式、作为前述单元(II)的前体的第三种官能化硅氧基单元



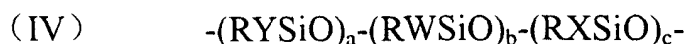
其中:

$k=0, 1$ 或 2 ; $r=1, 2$ 或 3 ; 其条件是 $(k+r)=1, 2$ 或 3 ;

R 具有与上述单元(II)的取代基 R 相同的定义;

W 是一个上述定义的(3i)基团, 当 $r=2$ 或 3 时, 基团 W 是相同或不同的。

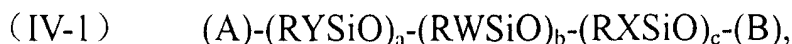
6、根据权利要求 4 的组合物, 其中所述聚有机硅氧烷为具有通式 (IV) 的单元的直链聚有机硅氧烷:



R, Y, W 和 X 可以是相同的或不同的, 并具有上述的意义, 且数字 a, b 和 c 满足下列条件: $a=1$ 至 150 ; $b=0$ 至 85 ; $c=1$ 至 100 ; 且

$a+b+c=2$ 至 300。

7、根据权利要求 6 的组合物，其中所述聚有机硅氧烷为具有通式(IV-1)的直链聚有机硅氧烷：



其中，可含有或不含有官能团 Y、X 和 W 的端基 A 和 B 选自于下列基团：

对于 A： $R_i \cdot Y_{p'} \cdot SiO-$ 、 $R_j \cdot X_{q'} \cdot SiO-$ 和 $R_k \cdot W_{r'} \cdot SiO-$ ，

对于 B： $-SiR_{i'} \cdot Y_{p'}$ 、 $-SiR_{j'} \cdot X_{q'}$ 和 $-SiR_{k'} \cdot W_{r'}$ ，

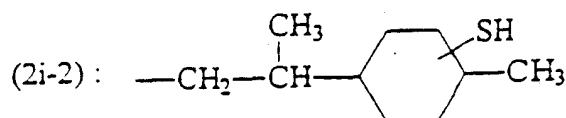
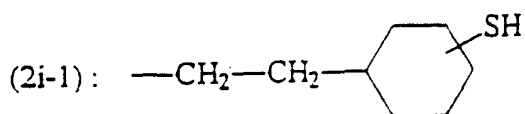
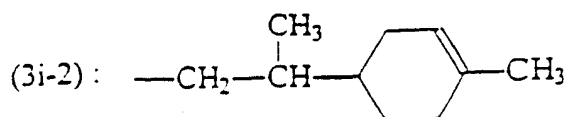
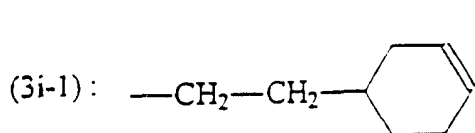
其中 $i'=0, 1, 2$ 或 3； $p'=0, 1, 2$ 或 3；其条件是 $(i'+p')=3$ ；

$j'=0, 1, 2$ 或 3； $q'=0, 1, 2$ 或 3；其条件是 $(j'+q')=3$ ；

$k'=0, 1, 2$ 或 3； $r'=0, 1, 2$ 或 3；其条件是 $(k'+r')=3$ ；

当有 A 和/或 B 存在时，R、Y、W 和 X 可以分别相同或不同。

8、根据权利要求 6 或 7 的组合物，其中 R 为甲基或乙基、Y 是甲氧基或乙氧基、W 选自于下述基团 (3i-1) 和 (3i-2)，相应的 X 基团为下述(2i-1)或(2i-2)：



9、根据权利要求 8 的组合物，其中 R 为甲基，Y 为乙氧基，W 为基团 (3i-1)，X 为基团 (2i-1)，a 为 1 至 50，b 为 0 至 30，c 为 1 至 40，且 $a+b+c$ 之和为 10 至 100。

10、根据权利要求 1 的组合物，其中所述二烯弹性体为聚丁二烯、聚异戊二烯或天然橡胶、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-异戊二烯共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物、以

及两种或更多种这些化合物的混合物。

11、根据权利要求 10 的组合物，其中所述二烯弹性体为在溶液中制备的具有 20 重量%至 30 重量%的苯乙烯部分、15 重量%至 65 重量%的含有乙烯键的丁二烯部分、20 重量%至 75 重量%的含有反-1,4 键的丁二烯部分，和玻璃化温度为-20℃至-55℃的丁二烯-苯乙烯共聚物。

12、根据权利要求 1 的组合物，其中所述白色填料占总的增强填料的 50 重量%以上。

13、根据权利要求 1 的组合物，其中所述白色填料的基本组成为二氧化硅。

14、根据权利要求 1 的组合物，其中所述白色填料的基本组成为氧化铝。

15、如权利要求 1—14 任一项所述的橡胶组合物在用于制造轮胎或制备用于这种轮胎的橡胶制品中的应用，所述制品包括胎面、底层、胎侧、胎圈、胎肩、内胎或无内胎轮胎的内衬层橡胶。

16、含有如权利要求 1—14 任一项所述的橡胶组合物的轮胎或用于轮胎的橡胶制品。

17、一种确保用白色填料增强且用于制备轮胎的二烯橡胶弹性体组合物中的白色填料和弹性体之间的偶联的方法，该方法的特征在于，将一种多官能化聚有机硅氧烷在其硫化之前，通过混合而引入到所述组合物中，该多官能化聚有机硅氧烷的每个分子中含有：

α)首先在硅原子上含有作为 Y 官能团的至少一种选自于 C₁-C₁₅ 直链或支链烷氧基的基团 (i) 的第一种硅氧基，和

β)其次在硅原子上含有作为 X 官能团的至少一种具有通式 Z-SH 的基团 (2i) 的基团，Z 是含有 2—30 个碳原子的直链或支化二价连接基。

18、一种多官能化聚有机硅氧烷作为偶联剂在用白色填料增强且

用于制备轮胎的二烯橡胶组合物中的应用，该多官能化聚有机硅氧烷的每个分子中含有：

α)首先在硅原子上含有作为 Y 官能团的至少一种选自于 C₁-C₁₅ 直链或支链烷氧基的基团 (i) 的第一种硅氧基，和

β)其次在硅原子上含有作为 X 官能团的至少一种具有通式 Z-SH 的基团 (2i) 的基团，Z 是含有 2-30 个碳原子的直链或支化二价连接基。

以聚有机硅氧烷为偶联剂及白色填料增强的二烯橡胶组合物

本发明涉及用于制造轮胎或轮胎半成品、尤其是此类轮胎的胎面的硫磺硫化型二烯橡胶组合物。

更具体地说，本发明涉及用白色填料增强并包含一种基于含有烷氧基和巯基烷基（或烷基硫醇）的多官能化聚有机硅氧烷（略称为 POS）的偶联剂的新型二烯橡胶。

（多）官能化聚有机硅氧烷被普遍熟知并在极多的文献中有介绍；尤其值得一提的是专利申请 WO 96/16125，其介绍了聚有机硅氧烷的多官能化。该文献介绍了特别是包含有 $\equiv\text{Si}(\text{O-烷基})$ 和 $\equiv\text{Si}$ （带有各种含硫基团、特别是 SH 的链）官能单元的聚有机硅氧烷的制备方法。通过从醇开始的脱氢缩合反应将所述-(O-烷基)官能团引入到合适的聚氢有机硅氧烷上，其中所述-(O-烷基)官能团是衍生自醇（在这个阶段，原 $\equiv\text{SiH}$ 基的一部分被烷氧官能团取代），且然后将所述-(带有各种含硫基团的链)官能团通过带有含硫基团的烯烃的硅氢化作用而引入，并保留了 $\equiv\text{SiH}$ 基。

因为燃料的经济性和环境保护的需要被优先考虑，所以一直希望制备具有良好力学性能和尽可能低的滞后损耗的弹性体以使它们能够用在适合于制备与轮胎制造有关的各种半成品的橡胶组合物（所述半成品例如为底层、压延胶或胎侧或胎面）并得到具有改进性能且特别是低滚动阻力的轮胎。

为达到所述目的，提出了多种解决方案，最重要的一种是通过添加剂如偶联剂、星形剂和官能化剂的方法对以炭黑作为增强填料的弹性体进行改性，其目标在于使改性弹性体和炭黑之间具有好的相互作用。事实上通常公知的是，为得到填料所赋予的最佳增强性能，填料

在弹性体基体中应以尽可能细和尽可能均匀分布的两种最终形式存在。现在，这种条件仅能在如下情况下才能实现：一方面，在与弹性体混和的过程中，填料具有混入到所述基体中的极好能力且不聚集成团，及另一方面，填料在弹性体中均匀分散。

众所周知，炭黑具有白色填料所不具备的能力。由于相互吸引的原因，白色填料颗粒且特别是二氧化硅颗粒具有易于在弹性体基体聚集成团的倾向。这些相互作用具有限制填料分散的不利结果，且因此填料的增强性能远低于其在理论上可能达到的值，该理论值是基于所有能产生的键联（白色填料/弹性体）在混合过程中均能实际得到；此外这些相互作用易于增长橡胶组合物的密实性，并因此使它们在生料状态比在有炭黑存在时加工更困难。

然而，欧洲专利申请 EP-A-501227 的公告而激发了对用白色填料增强组合物的兴趣，该专利公开了一种由高分散型特定沉淀二氧化硅增强的硫磺硫化型二烯橡胶组合物，这使制备具有好得多的滚动阻力而不影响其它性能，特别是粘结性能、耐久性能和耐磨性能的轮胎或胎面成为可能。

最近公布的欧洲专利申请 EP-A-0810258 也公开了一种由另一种特定白色填料增强的新型二烯橡胶组合物，此外采用特定的高分散氧化铝（ Al_2O_3 ），也能够制成在各对立性能之间取得极佳折衷性能的轮胎或胎面。

使用这些特定的和高分散的二氧化硅或氧化铝作为增强填料，无论其是否作为主要成份，都无疑降低了包含有它们的组合物的加工困难性，但是它们仍然比通常填充有炭黑的组合物更难加工。

尤其是，必须使用一种偶联剂，也称作键合剂，它的目的就是要保证白色剂颗粒表面和弹性体间的连接，而且促进这些白色填料在弹性体基体内的分散。

本领域熟练人员将术语“偶联剂”（白色填料/弹性体）理解为是指

能够在白色填料和弹性体之间形成充分的化学和/或物理连接的试剂。

此种至少为双官能的偶联剂，例如可以具有简化的通式“Y—T—X”的形式，其中

Y 代表能够通过物理或化学方式键合到白色填料的官能单元（“Y”官能），这种键合例如是在所述偶联剂的硅原子和白色填料表面上的羟基（OH）（例如在二氧化硅的情况下的表面硅烷醇）之间形成的；

X 代表能够例如通过硫原子而物理或化学键合到所述弹性体上的官能单元（“X”官能）；

T 代表连接 Y 和 X 的烃基。

尤其是，一定不要将偶联剂与简单地涂覆在白色填料（特别是二氧化硅）上的遮盖剂混淆，所述遮盖剂通常包含对白色填料具有活性的 Y 官能，但不含有对弹性体具有活性的 X 官能。

特别是二氧化硅/弹性体的偶联剂已在许多文献中介绍，最熟知的是双官能有机硅烷。

因而，专利申请 FR—A—2094859 已介绍使用巯基硅烷用于制造轮胎胎面。此后不久就发现且今天仍熟知的是，巯基硅烷和特别是 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷和 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷能够产生更好的二氧化硅/弹性体偶联性能，但是这些偶联剂不能在工业上使用，因为它们的一SH 官能的高反应活性在密炼机中制备组合物时极快地产生早期硫化，这也被称作“焦烧”，由此得到极高的门尼塑性值，且经过一天的时间，组合物实际上不可能进行加工和在工业上使用。为说明使用这种含有-SH 官能的偶联剂和含有该偶联剂的工业组合物的不可能性，可以引用专利申请 FR—A—2206330 和专利 US—A—4002594。

为克服这个缺点，已提出用聚硫化有机硅烷代替这些巯基硅烷（例如参见 FR—A—2206330）。在这些化合物中，尤其是双-3-三乙氧基硅基丙基四硫化物（简称为 TESPT）现在被作为一种制品，该制品对用二氧化硅填充的硫化橡胶组合物而言，在耐早期硫化，加工容易性和

增强性能方面具有最好的拆衰效果。

然而，这些偶联剂是极昂贵的且必需以 2-3 倍于为得到等同偶联结果所需 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷的量使用。

尤其是为了降低配方的整体成本，因此希望能够工业化制备由二氧化硅、或更通常地由增强白色填料增强的橡胶组合物，该种橡胶组合物包含比在聚硫化有机硅氧烷情况下使用的更少的偶联剂，而且这些试剂在避免与所述组合物的过高粘度相关的早期硫化和加工问题方面具有与巯基硅烷同样好的性能。

在研究过程中，申请人发现，特别是烷氧基和巯基烷基多官能化聚有机硅氧烷化合物意外地满足所有上述要求。

(多)官能化聚有机硅氧烷化合物确实已经在二烯橡胶组合物中、特别是在一种旨在制造轮胎的组合物中介绍过；可以具体地参照文献 EP-A-O 731133, EP-A-O 761748 和 WO 96/29364，它们介绍了通过极性基团（特别是羟基和/或烷氧基）官能化并可能带有有机基团例如烷基长链、(环己烯-3-基)-2-乙基或(甲基-4-环己烯-3-基)-2-丙基的聚有机硅氧烷。然而，这种聚有机硅氧烷最多只能简单地用作二氧化硅的遮盖剂（Y 官能），而不能用作偶联剂（因为缺少 X 官能）；此外，在所述组合物中，它们总是与前述那种类型的硫化有机硅烷相关联的。

具有烷氧基和硫醇-SH 两种官能的多官能化聚有机硅氧烷在用于制造轮胎的二烯橡胶组合物中用作偶联剂（白色填料/弹性剂）是令人更感意外的，因为含有作为“X”官能的 SH 基团的巯基硅烷引发公知的焦烧问题，并反过来妨碍了本领域熟练人员在这种组合物中使用硫醇官能团。

结果，本发明的第一目的是提供用于制造轮胎的硫磺硫化型橡胶组合物，其包含至少一种二烯弹性体、一种作为增强填料的白色填料和含有至少两种官能 Y 和 X 的一种偶联剂（白色填料/弹性体），该偶

联剂一方面通过 Y 官能连接到所述白色填料上，且另一方面通过 X 官能连接到所述弹性体上，该组合物特征在于，所述偶联剂由一种多官能化聚有机硅氧烷组成，其中该多官能化聚有机硅氧烷每分子含有：

α)首先在硅原子上含有至少一种选自于 C_1-C_{15} 烷氧基的烷氧基直链或支链基团 (i) (Y 官能) 的第一种硅氧基，和

β)其次在硅原子上含有至少一种具有通式 $Z-SH$ 的基团 (2i) (X 官能)，Z 是优选含有 2-30 个碳原子的一个直链或支化二价连接基团。

本发明的组合物尤其是具有为聚硫化有机硅烷、特别是 TESPT 提供一个有利的替代品，而且与含有这种有机硅烷的常规组合物比较起来，使偶联剂的用量显著降低；所述配方的整体成本因此降低。

本发明的另一个主题是，本发明的橡胶组合物用于制造轮胎或制备用于这种轮胎的橡胶制品，所述制品具体包括胎面(tread)、例如是放置于这些胎面下的底层、胎侧、胎圈、胎肩(protector)、内胎或无内胎轮胎的内衬层橡胶。

本发明的主题也包括其中包含有本发明橡胶组合物的轮胎和橡胶制品本身。

本发明的另一个主题是确保用白色填料增强且用于制备轮胎的二烯橡胶组合物中的偶联（白色填料/弹性体）的方法，该方法特征在于，将根据上述定义的聚有机硅氧烷在其硫化之前，通过混合而引入到所述组合物中。

本发明最后一个主题是在用白色填料增强且用于制备轮胎的二烯橡胶组合物中将上述定义的聚有机硅氧烷用作偶联剂（白色填料/弹性体）。

本发明及其优点根据说明书和下列方案的实施例及与这些实施例相关的图 1 和图 2 将容易被理解，图 1 和图 2 显示了模量作为本发明的或非本发明的各种二烯橡胶组合物的伸长率的函数的变化曲线。

I、使用的测量及测试

如下所述，在固化之前和之后，表征本发明组合物。

I-1 门尼塑性

如 AFNOR-NF-T-43-005 标准（1980 年 11 月）中所述，使用一个振动稠度计。根据下述原理测量门尼塑性：将未固化的混合物在一个加热至 100℃ 的圆柱形模具中模塑。经一分钟的预热后，转子在待测样品中以每分钟 2 转的速度转动，且在旋转 4 分钟后，测量为保持转子旋转所用的转矩。门尼塑性以“门尼单位”（MU; 1MU=0.83 牛顿·米）表示。

I-2 焦烧时间

根据 AFNOR-NF-T43-005 标准（1980 年 11 月），在 130℃ 下进行测量。稠度指数随时间函数的变化使测定所述橡胶组合物的焦烧时间成为可能，焦烧时间根据上述标准用参数 T_5 表示， T_5 以分钟为单位并被定义为获得比所测得的稠度指数（以“门尼单位”表示）的最小值高 5 个单位的稠度指数值而所必需的时间。

I-3 强度测试

这些测试使确定弹性应力和断裂性能成为可能。除非另外提及，它们都是根据 1988 年 9 月的 AFNOR-NF-T46-002 标准进行。

在第二次拉伸（也就是经过一个调节循环后）过程中，测量 10% 伸长率（M10）、100% 伸长率（M100）和 300% 伸长率（M300）的正割模量。同时测量断裂应力和断裂伸长率。所有这些强度测试均是在根据 AFNOR-NF-T40-101 标准（1979 年 12 月）的温度和湿度的正常条件下进行的。

处理所得拉伸数据也使得绘制模量作为伸长率函数的曲线成为可能（见图 1 和图 2），这里所用的模量是在第一次拉伸时测得的正割模量，并根据试样片的实际面积而不是根据原来的初始面积进行计算。

I-4 滞后损耗

通过在 60℃ 下于第六次冲击回弹后测量滞后损耗（HL），并根据

下述方程式以%表示:

$$HL(\%) = 100[(W_0 - W_1)/W_0],$$

其中, W_0 = 提供的能量; W_1 = 回复的能量

II 实施发明的条件

除了常用添加剂和能够用于供制备轮胎的硫磺硫化型橡胶组合物中的添加剂外, 本发明的组合物还包含至少一种二烯弹性体作为基本组份、至少一种作为增强填料的白色填料和至少一种由烷氧基和巯基烷基多官能化聚有机硅氧烷组成的偶联剂(白色填料/弹性体)。

II-1 二烯弹性体

“二烯”弹性体或橡胶通常应理解是指: 至少部分地是由二烯单体(含有两个碳-碳双键的单体, 不管是共轭或非共轭)制成的弹性体(也就是均聚物或共聚物)。

通常地, “基本上不饱和”二烯弹性体这里应理解为: 至少部分是由具有高于 15% (mol %) 的二烯单元(共轭二烯)和成分含量的共轭二烯单体。

因而, 例如, 某些二烯弹性体如丁基橡胶或二烯的共聚物和 EPDM 型 α -烯烃共聚物并不包括在前述定义中, 并且它们可更具体地称为“基本上饱和”的二烯弹性体(总有低于 15% 的低或极低二烯单元含量)。

在“基本不饱和”二烯弹性体的范畴中, “强不饱和”二烯弹性体应具体理解是指具有大于 50% 的二烯(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。

下面将通过能够用在本发明的组合物中的二烯弹性体对这些所给定义具体地进行理解:

(a) 通过具有 4—12 碳原子的共轭二烯单体的聚合得到的任何

共聚物;

(b) 通过一种或多种共轭二烯的共聚合或共轭二烯与具有 8—20 个碳原子的一种或多种乙烯基芳香化合物的共聚合制得的共聚物;

(c) 由乙烯、具有 3—6 个碳原子的 α -烯烃与具有 6—12 碳原子的一种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、丙烯与一种前述类型的非共轭二烯单体, 具体例如为 1, 4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二聚环戊二烯制得的弹性体;

(d) 异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶)以及这类共聚物的卤代物, 具体地说为氯代或溴代物。

尽管它可应用到各种类型的二烯弹性体中, 但轮胎领域的熟练人员将理解为本发明将首先和最优选使用基本上不饱和的二烯弹性体, 特别是上述(a)或(b)类型中的物质。

具体地说, 合适的共轭二烯是 1, 3-丁二烯、2-甲基-1, 3-丁二烯、2, 3-二(C_1 - C_5 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。

合适的乙烯基芳香化合物具体地是苯乙烯, 邻-、间-、和对-甲基苯乙烯, 市售混合物“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。

所述共聚物可包含 99 wt%至 20 wt%的二烯单元和 1wt%至 80wt%的乙烯基芳香单元。所述弹性体可以具有任何微观结构, 它是所用聚合条件的函数 [特别是在改性剂或无规化剂(randoming agent)存在或缺少的情况下] 以及为改性剂和/或无规化剂的用量的函数。例如, 这些聚合物是嵌段、无规、交替或微交替聚合物, 且可通过分散体或在溶液中制备。

优选聚丁二烯, 特别优选具有 4%至 80%的 1, 2-单元含量和具有高于 80%的顺-1, 4[键]含量的聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯-苯乙

烯共聚物，且特别优选具有 5wt%至 50wt% 苯乙烯含量的共聚物，更优选具有 20wt%至 40wt% 苯乙烯含量、4%至 65%的丁二烯部分含有 1, 2-键及 20%至 80%的丁二烯部分含有反式 1, 4-键的丁二烯-苯乙烯共聚物和特别是具有 5wt%至 90wt%的异戊二烯含量和玻璃化温度 (T_g) 为 -40°C 至 -80°C 之间的异戊二烯-苯乙烯共聚物且优选具有 5wt%至 50wt%的苯乙烯含量和 T_g 为 -25°C 至 -50°C 间的异戊二烯-苯乙烯共聚物。

对于丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物，优选具有 5wt%至 50wt%、更优选具有 10%至 40% 苯乙烯含量，15wt%至 60wt%、更优选 20%至 50%的异戊二烯含量，5wt%至 50wt%、更优选 20%至 40%的丁二烯含量，4%至 85%的丁二烯部分含有 1, 2-单元，6%至 80%的丁二烯部分含有反式-1, 4 单元，5%至 70%的异戊二烯部分含有反式-1, 4 单元，且更通常的是具有 -20°C 至 -70°C 的 T_g 温度的丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

当然，所述弹性体可以用偶联剂和/或星形剂或官能化剂进行偶联和/或星形化或选择性地官能化。所述弹性体可以是基于天然橡胶与合成弹性体、特别是二烯类弹性体的共混物的天然橡胶。

优选地，本发明组合物的二烯弹性体为强不饱和二烯弹性体，该强不饱和二烯弹性体由聚丁二烯、聚异戊二烯或天然橡胶，丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-异戊二烯共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物，或两种或多种这些化合物的混合物组成。

当本发明的组合物用于轮胎胎面时，二烯弹性体优选为在溶液中制备的具有 20wt%至 30wt% 苯乙烯含量、其 15%至 65%的丁二烯部分含有乙烯键，20%至 75%的丁二烯部分含有反-1, 4 键，和其玻璃化温度为 -20°C 至 -55°C 的丁二烯-苯乙烯共聚物，该丁二烯-苯乙烯共聚物可能在与具有优选含高于 90%的顺-1, 4 键的聚丁二烯的混合物中使用。

II-2 增强材料

用作增强填料的白色填料可以是总增强填料的全部或一部分，在后一种情况下，例如可以是与炭黑联合使用。

优选地，在本发明的组合物中，所述增强白色填料构成了总增强填料的大部分，也就是超过 50wt%，更优选超过总增强填料的 80wt%。

在本申请中，“增强”白色填料应理解是指，在除了中间偶联剂外而无任何其它物质的情况下，能够单独增强用于制备轮胎的橡胶组合物的白色填料，换句话说，在增强功能方面，它能够替代常规的炭黑。

该增强填料优选为二氧化硅（ SiO_2 ）或氧化铝（ Al_2O_3 ）或这两种填料的混合物。

所用的二氧化硅可以是本领域熟练人员公知的任何一类增强型二氧化硅，特别是 BET 表面积和 CTAB 比表面积两者均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀或热解二氧化硅，但优选高分散性沉淀二氧化硅，特别是当本发明用于制备具有低滚动阻力轮胎时。“高分散性二氧化硅”应理解是指是在聚合物基体中具有极好解聚集和分散能力的任何二氧化硅，且其分散性通常可以通过电子或光学显微镜在薄片上观察到。作为这种优选高分散性二氧化硅的非限制性实例，可以是 Akzo 公司的 perkasil KS 430 二氧化硅、德古萨公司的 BV 3380 二氧化硅、Rhône-Poulenc 公司的 Zeosil 1165 MP 和 1115 MP 二氧化硅，PPG 公司的 Hi-Sil 2000 二氧化硅，Huber 公司的 Zeopol 8741 或 8745 二氧化硅，以及经处理的沉淀二氧化硅，例如在申请 EP-A-0735088 中介绍的“掺杂”铝的二氧化硅。

优选使用的增强氧化铝是具有 $30-400\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选 80 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ BET 表面积，最多为 500nm、更优选最多为 200nm 平均粒径和大量的反应活性 Al-OH 表面官能，这正如上面引用的申请 EP-A-0810258 中所述。这种增强氧化铝的非限制性实例具体是 Baikowski 公司的 A125、CR125 和 D65CR 的氧化铝。

增强白色填料所处的物理状态是无定形的，无论其是粉末型、微珠、颗粒或球形。当然，“增强白色填料”也应理解为是指不同增强白色填料、特别是高分散性二氧化硅和/或上述氧化铝的混合物。

增强白色填料也可用于与炭黑的共混物（混合物）中，合适的炭黑包括所有炭黑，特别是 HAF, ISAF 型或通常使用在轮胎中且特别是轮胎面中的炭黑。作为这种炭黑的非限制性实例，可以是 N115、N134、N234、N339、N347 和 N375 炭黑。在总增强填料中炭黑的用量可以在较宽范围内变动，这个用量优选少于在所述组合物中增强白色填料的量。

优选地，总增强填料的量（增强白色填料加上炭黑，如果有的话）处于 30 至 150Phr[相对于每一百份弹性体（或橡胶）的重量份]的范围内，根据具体用途，其最佳含量是不同的，因为例如自行车轮胎希望达到的增强程度通常明显低于客车轮胎或货车轮胎如载重货车轮胎所要求的。

II-3 偶联剂

用在本发明组合物中的偶联剂是烷氧基和巯基烷基多官能化聚有机硅氧烷，其每分子含有：

α)首先在硅原子上含有至少一种选自于 C_1-C_{15} 烷氧基的烷氧基直链或支链基团 (i) (Y 官能) 的第一种硅氧基，和

β)其次在硅原子上含有至少一种具有通式 $Z-SH$ 的基团 (2i) (X 官能)，Z 是优选含有 2-30 个碳原子的一个直链或支化二价连接基。

因此，这些聚有机硅氧烷是支化的、直链的或环状的无规、交替或嵌段共聚物，其在聚硅氧烷链上包含至少前述两种官能 X 和 Y，它们处于链上或链端。

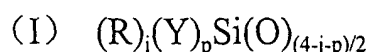
根据本发明的优选实施方案，聚有机硅氧烷可包含至少一种第三种官能化硅氧基单元，该单元在硅原子上含有至少一个由烯化不饱和烃链组成的基团 (3i) (标示为 W 的官能)，所述不饱和链通过硫化反应得到 X 官能，并通过 Si-C 链连接到硅原子上并包含 2-30 碳原子。

基团 (i) 更优选选自于 C_1-C_6 烷氧基, 特别是甲氧基、乙氧基和 (异) 丙氧基。

基团 (2i) 更优选选自于 $Z-SH$ 类基团, 其中 Z 是直链或支化 C_2-C_{10} 烯烃, 可能含有一个氧原子, 或烯烃-环烯烃基团, 它的烯烃部分具有与上述相同的定义, 且它的环状部分含有 5-12 个碳原子, 且可能由一个或两个 C_1-C_3 烷基取代。满足这个定义的基团和伯、仲或叔硫醇官能已在上述提及的申请 WO96/16125 中具体地介绍,。

作为能用在本发明组合物中的多官能化聚有机聚硅氧烷, 具体地可选自一种聚有机硅氧烷, 其每个分子含有 (i, j, k, p, q, r 是整数):

α) 首先, 至少一种下列通式的第一种官能化硅氧基单元



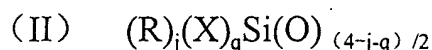
其中:

$i=0, 1$ 或 2 ; $p=1, 2$ 或 3 ; 其条件是 $(i+p)=1, 2$ 或 3 ;

R 是一个单价烃基, 其选自于直链或支化 C_1-C_6 烷基, 特别是甲基、乙基、丙基、丁基、和/或选自于芳基和特别是苯基, 当 $i=2$ 时, R 基团是相同或不同的;

Y 是一个上述定义的基团 (i), 当 $p=2$ 或 3 时, 基团 Y 是相同或不同的;

β) 其次, 至少一种下列通式的第二种官能化硅氧基单元



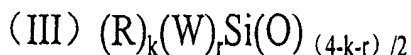
其中,

$j=0, 1$ 或 2 ; $q=1, 2$ 或 3 ; 其条件是 $(j+q)=1, 2$ 或 3 ;

R 具有与上述单元 (i) 的取代基 R 相同的定义;

X 是一个上述定义的 (2i) 基团, 当 $q=2$ 或 3 时, 基团 X 是相同的或不同的;

γ) 和可能至少一种具有下列通式、作为前述单元 (II) 的前体的第三种官能化硅氧基单元



其中:

$k=0, 1$ 或 2 ; $r=1, 2$ 或 3 ; 其条件是 $(k+r)=1, 2$ 或 3 ;

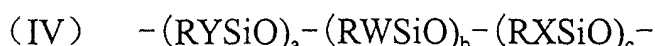
R 具有与单元 (II) 的 R 取代基相同的定义;

W 是一个上述定义的基团 (3i), 当 $r=2$ 或 3 , 基团 W 是相同或不同的。

用在上述通式 (I) 至 (III) 中的简化符号对聚有机硅氧烷领域的熟练人员来说是熟知的; 它包括了可能用作硅氧基单元的具体不同通式, 无论它们官能化量的多少、在聚有机硅氧烷链上的位置 (在链上或链端) 或聚有机硅氧烷的性质 (例如直链、支链或环状)。

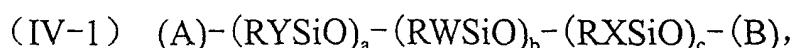
满足上述定义并含有官能 Y, X 和可能还有 W 的聚有机硅氧烷, 已在上面提及的申请 WO 96/16125 中具体介绍。

根据实施方案的更优选方法, 从通式 (IV) 的直链聚有机硅氧烷开始, 将至少一种下列单元以下述比率引入到该聚硅氧烷链上而实施本发明 (相对于位于聚有机硅氧烷链上的硅氧基单元, i, j, k, p, q, r 均等于 1):



R, Y, W 和 X, 可以是相同的或不同的, 并具有上述的意义, 且数字 a, b 和 c (整数或分数) 满足下列条件: $a=1$ 至 150 ; $b=0$ 至 85 ; $c=1$ 至 100 ; $a+b+c=2$ 至 300 。

将容易地理解的是, 当上述通式 (IV) 的聚有机硅氧烷不包含除在聚硅氧烷链上的上述三种单元外的其它任何单元时, 那么它满足通式 (IV-1):



其中, 可含或不含有官能团 Y, X 和 W 的端基 A 和 B 选自于下列基团:

对于 A: $(R_{i'}, Y_{p'}, SiO-)$ 和/或 $(R_{j'}, X_{q'}, SiO-)$ 和/或 $(R_{k'}, W_{r'}, SiO-)$,

对于 B: $(-\text{SiR}_{i'}, \text{Y}_{p'})$ 和/或 $(-\text{SiR}_{j'}, \text{X}_{q'})$ 和/或 $(-\text{SiR}_{k'}, \text{W}_{r'})$,

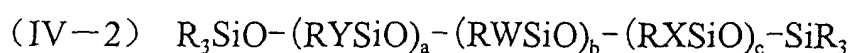
其中, $i' = 0, 1, 2$ 或 3 ; $p' = 0, 1, 2$ 或 3 ; 且其条件是 $(i' + p') = 3$;

$j' = 0, 1, 2$ 或 3 ; $q' = 0, 1, 2$ 或 3 ; 且其条件是 $(j' + q') = 3$;

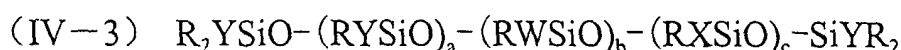
$k' = 0, 1, 2$ 或 3 ; $r' = 0, 1, 2$ 或 3 ; 且其条件是 $(k' + r') = 3$;

R、Y、W、X、a、b 和 c 具有上述的意义, 当有 A 和/或 B 存在时, R、Y、W 和 X 可分别相同或不同。

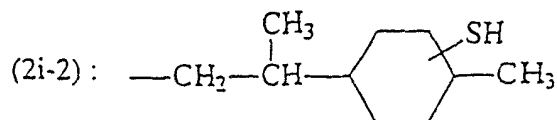
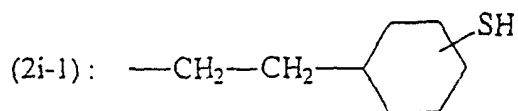
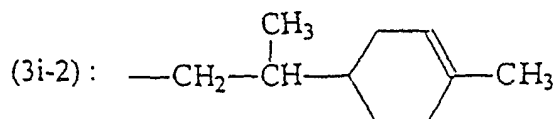
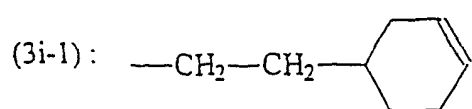
例如, 当聚硅氧烷链在链端没有 Y、X 或 W 官能团时, 上述通式 (IV-1) 的聚有机硅氧烷如通式 (IV-2):



例如, 当聚硅氧烷在每个链端含有 (单个) Y 官能时, 通式 (IV-1) 的聚有机硅氧烷如通式 (IV-3):



更优选地, 在上述通式 I 至 IV-3 中, R 为甲基或乙基、Y 是甲氧基或乙氧基, W 选自于下述基团 (3i-1) 和 (3i-2), 相应的 X 基团为下述 (2i-1) 或 (2i-2),



本发明更优选使用上述通式 (IV) 的直链聚有机硅氧烷, 且特别是通式 IV-1, IV-2 或 IV-3, 其中:

R 为甲基;

Y (基团 i) 为乙氧基 (OEt);

W (基团 3i) 为乙烯-环己烯基 (也就是基团 3i-1);

X (基团 2i) = Z-SH, 且 Z=乙烯-环己烯 (也就是基团 2i-1);

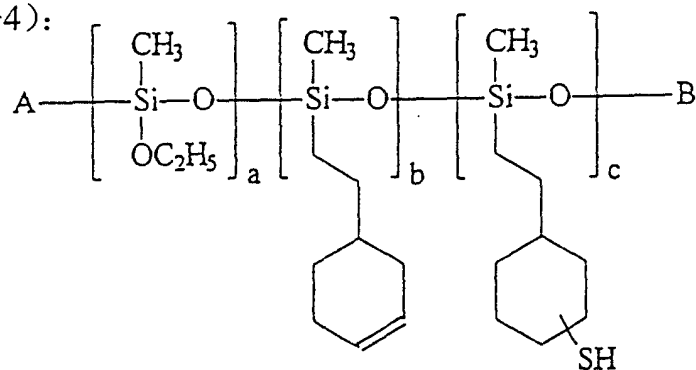
a=1 至 50, 更优选 1 至 40;

b=0 至 30, 更优选 0 至 20;

c=1 至 40, 更优选 1 至 25;

a+b+c=10 至 100, 更优选 10 至 70。

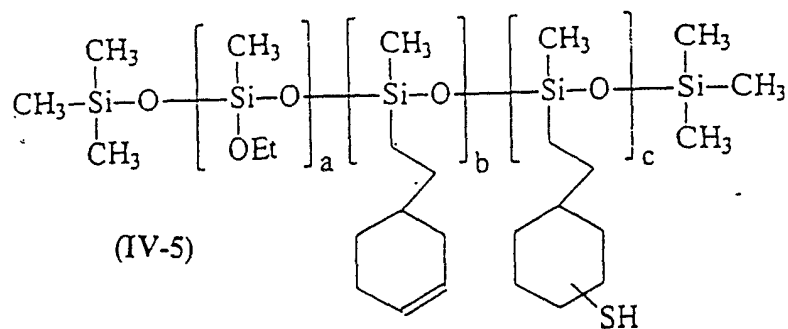
除了上述单元 (I)、(II) 和 (III) 外, 聚硅氧烷不含有硅氧基单元, 那就是说, 除了官能团 Y, X 或 W 外, 不含有其它官能团 (例如, 特别是可例如通过 X 或 W 之一官能团的二级硫化反应得到的第四种官能团), 那么本领域熟练人员将很容易地将此种优选的聚有机硅氧烷理解为通式 (IV-4):



其中, 端基 A 和 B 如上定义, R, Y, W 和 X 如果在 A 和/或 B 至少之一中存在时, 具有下述意义:

R=甲基; Y=乙氧基; W=基团 (3i-1); X=基团 (2i-1);

特别是, 当上述通式 (IV-4) 的聚有机硅氧烷在链端含有仅带有甲基的基团 (A) 和 (B) 时, 它就变成通式 (IV-5):



含有二级硫醇官能团的通式 (IV) 的聚有机硅氧烷和特别是上述带有基团 2i-1 的通式 (IV-4) 和 (IV-5) 的聚有机硅氧烷, 相对于

用在轮胎组合物中的二烯弹性体，表现出极好的反应性。

它们可以通过在带有对应 Y 和 W 官能的聚有机硅氧烷中间体上与硫化氢 (H_2S) 的硫化反应而制备，在下文将这些聚有机硅氧烷中间体称作为“聚有机硅氧烷前体”

聚有机硅氧烷前体可根据上面引用的申请 WO 96/16125 中介绍的方法制备，其基本上包含：

-在合适催化剂存在（特别是 Karstedt 铂催化剂）下，根据在端基具有 $\equiv\text{SiH}$ 基团的组份的脱氢—缩聚机理，首先将含有氢官能团的聚甲基氢硅氧烷 (PMHS) 与至少一种醇（例如乙醇）反应，其中醇用作反应试剂和用作反应溶剂，且从中能得到烷氧基官能团 Y；和

-其次根据利用剩余 $\equiv\text{SiH}$ 基团进行的氢硅化作用机理，通过在至少一种含有至少两种烯化不饱和物的化合物上的脱氢—缩聚作用实施聚有机硅氧烷的加成，其中不饱和官能团 W 从所述烯化不饱和物制得。

然后通过聚有机硅氧烷前体的硫化反应，即在聚有机硅氧烷前体上与 H_2S 反应而制得最终的聚有机硅氧烷（也就是烷氧基和巯基烷基官能化的聚有机硅氧烷）。从实际观点看，该工艺在一个密闭、标准的反应器中进行，这使得液体和气体与均相的催化剂接触、在压力下操作成为可能：该压力并不是一个临界参数，但在至少为 0.1Mpa，且优选为 0.5 至 2Mpa、更优选在 0.7 至 1.4Mpa 下进行是有利的。确定 H_2S 的供应条件以使 H_2S 相对于由聚有机硅氧烷前体制得的 W 官能团的烯化不饱和度至少有 5 摩尔%的过量。反应温度优选在 50°C 至 120°C 间的范围内。

使用的适合催化剂是自由基引发剂化合物，例如偶氮型有机化合物，有机过氧化物，有机过碳酸盐，单独使用它们或与促进剂例如镍和/或三价磷化合物（例如见 FR-A-2048451）一同使用。优选至少一种属于偶氮有机化合物和有机过氧化物类型的自由基引发剂用作催化剂，更优选至少一种属于偶氮有机化合物类型的自由基引发剂化合物，

例如, 2, 2'-偶氮双(2, 4-二甲基)戊腈, 2, 2'-偶氮二异丁腈、2-(叔丁基偶氮)-2, 4-二甲基戊腈, 2-(叔丁基偶氮)异丁腈, 2-(叔丁基偶氮)-2-甲基丁腈或 1, 1-偶氮双环己腈。最优选使用的催化剂是 2, 2'-偶氮二异丁腈(简称为 AIBN)。对大多数反应而言, 以相对于聚有机硅氧烷前体重量的催化剂重量百分比处于 0.1 至 10%, 且优选 0.5 至 4% 的范围内。

H₂S 与聚有机硅氧烷前体的反应可在多相介质和无溶剂的本体中进行, 但它们优选在均相介质中通过添加聚有机硅氧烷前体和催化剂常用的一种溶剂或溶剂混合物而进行。优选的溶剂为非极性、对质子惰性的类型, 例如氯苯、甲苯、二甲苯、己烷、环己烷、辛烷或癸烷。更优选使用的溶剂是甲苯和二甲苯。反应时间并不严格要求: 例如对于 70 至 90℃ 的温度, 它可以是 1 至 4 小时。

该工艺可以使用任何公知方法分批或连续进行。一种极适合的方法如下: 在第一阶段, 将溶剂和聚有机硅氧烷前体加入到反应器中, 然后将该反应器持续地与 H₂S 源连接以用该气体饱和反应介质; 和在第二阶段, 将催化剂溶液引入到反应器中, 然而, 根据另一操作方法, 也可能在第一阶段不加入聚有机硅烷前体, 直到第二阶段, 将其与催化剂溶液同时加入。

已证实, 前述的含有烷氧基和硫醇官能团的多官能化聚有机硅氧烷本身是足够有效的且可便利地成为本发明组合物中的唯一偶联剂。

根据本申请, 本领域熟练人员将能够根据所用聚合物的本质和增强白色填料的用量而调节本发明组合物中聚有机硅氧烷偶联剂的含量。

该聚有机硅氧烷偶联剂的含量通常将处于 0.5 至 12% (相对于增强白色填料重量的重量%) 的范围内, 更优选在 2 至 10% 的范围内。

在上述最低量以下, 该效果是不足够的, 而超出上述最大量之外, 则有观察到偶联的进一步提高, 但该配方成本却持续增长。

II-4 各种添加剂

当然, 除了已述及的化合物外, 本发明的组合物还含有所有或部

分通常用在供制备轮胎的二烯橡胶混合物中的组份，例如增塑剂、颜料、抗氧化剂、抗臭氧剂、基于硫磺或给硫体和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺的交联体系、硫化促进剂、增量油等。如果需要，也可加入具有轻微增强或非增强的常规白色填料，它与增强白色填料例如粘土、膨润土、滑石粉、碳酸钙、高岭土或二氧化钛联合使用。

除了上述的多官能化聚有机硅氧烷外，本发明的组合物还可以包含供涂覆增强白色填料的试剂，例如，烷氧基硅烷、多元醇、聚醚（例如聚乙二醇）、胺、羟基化聚有机硅氧烷，例如 α, ω -二羟基聚二有机硅氧烷（特别是二羟基聚二甲基硅氧烷）或例如含有单个 Y 烷氧基官能团的可水解聚有机硅氧烷。本发明的组合物也可包含其它偶联剂。

II-5 组合物的制备

橡胶组合物根据完全公知的工艺，通过一步法或两步法在桨式密炼机中热机械加工，随后在一个开炼机上混合而制得。

根据常规的第一步，除硫化体系外，将其它所有必需的组份加入到一个密炼机中。随后将这些第一步混合的产物放在外炼机（通常为开炼机）中，且随后将硫化体系加入其中。在所述密炼机中还可进行第二步混合，主要目的是使该混合物进行进一步的热处理。

III. 本发明实施方式的实施例

III-1 聚有机硅氧烷的合成

使用于下述实施方式的实施例中的烷氧基和巯基烷基多官能化聚有机硅氧烷是具有上述通式 (IV) 的直链聚有机硅氧烷，其中：

R = 甲基；Y（基团 i）= 乙氧基（OEt）；W（基团 3i）= 乙烯-环己烯基（也就是基团 3i-1）；X（基团 2i）= Z-SH，且 Z = 乙烯-环己烯（也就是基团 2i-1）。

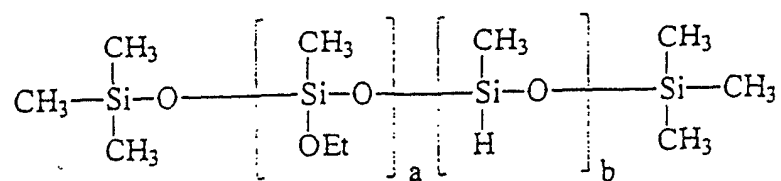
这些聚有机硅氧烷由公知的 PMHS 以例如在 WO 96/16125 中介绍的方法分三步（乙氧基化，氢化硅烷化和硫化）采用分批或连续方法合成。

III-1-A) 分批合成-聚有机硅氧烷 POS No.1, 2 和 3

a) 阶段 1: 具有 $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ (Y-官能团) 和 $\equiv\text{SiH}$ 官能单元的聚有机硅氧烷 (POS) 的制备

步骤如下: 将 3 升无水乙醇和铂配合物在二乙烯基四甲基二硅氧烷中的溶液 (Karstedt 催化剂) 1.081g (所述配合物具有与二乙烯基四甲基二硅氧烷配合的 13.6wt%铂金属) 放入到一个带有搅拌系统和充满干燥氮气中的 5 升反应器中。搅拌该混合物, 且在 6 小时 15 分钟中的时间段内, 将 1kg 带有三甲基硅端基的 PMHS 油 [每 100 份该油含有 1584 毫克当量 (meq) $\equiv\text{SiH}$ 单元] 逐步加入。在 PMHS 油的逐步添加的过程中, 反应本体的温度保持在 65°C 。观察到有氢气逸出。多余的乙醇通过旋转式蒸发器除去。

得到 1566g 对应于下述通式的清澈硅氧烷油, 这可由硅的核磁共振 (NMR) 分析得以确定 (具有 $a=35; b=1$):

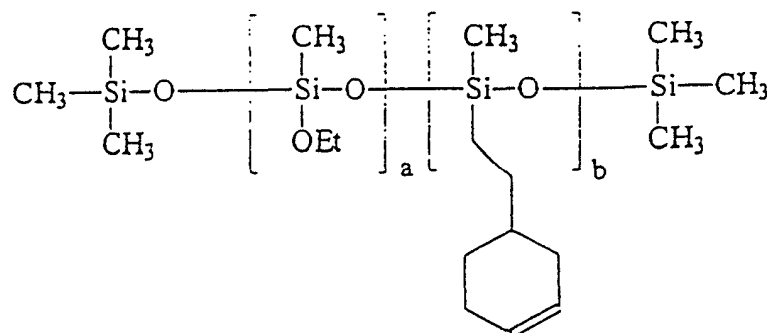


b) 阶段 2: 具有官能单元 $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ (Y 官能) 和 $\equiv\text{Si-(CH}_2)_2$ -环己烯基 (W 官能) 的聚有机硅氧烷前体的制备。

步骤如下: 将 295.4g 4-乙烯基-1-环己烯的溶液和 0.3434g Karstedt 催化剂溶液加入到一个带有搅拌系统并充满干燥氮气的 2 升反应器。搅拌该混合物且将反应介质的温度升至 90°C 。在 7 小时的时间段内, 将在上述阶段 1 结束时得到的硅氧烷油 618.5g 逐步加入, 在添加结束时, 发现所有 $\equiv\text{SiH}$ 官能单元的转化已进行完全。将该反应混合物加热到 80°C 并在 $1.33 \times 10^2 \text{Pa}$ 的低压下蒸发 30 分钟。

得到对应于下述通式并具有 300Mpa.S 粘度的 754g 清澈硅氧烷油,

其由 NMR 分析确定 ($a=35$; $b=17$):



上述包含有官能团 Y 和 W 的聚有机硅烷前体将在下文称作为 POS No.1。

c) 阶段 3: 带有官能单元 $\equiv\text{SiO}-\text{C}_2\text{H}_5$ (Y 官能) 和 $\equiv\text{Si}-(\text{乙烯-环己烯})-\text{SH}$ (X 官能) 的最终聚有机硅氧烷 (POS No. 2 和 No. 3) 的制备。

在这最后阶段的步骤如下: 将 $V_1\text{g}$ 干燥的甲苯、在上述阶段 2 结束时得到的 $M_1\text{g}$ 硅氧烷油 (聚有机硅氧烷前体) 加入到一个带有搅拌系统和 H_2S 气供应系统的 2 升不锈钢反应器中, 反应器内容积充满干燥的氮气。包含这些混合物的反应器内容积随后由 H_2S 充满。搅拌所述混合物且保持 H_2S 压力为 $P_1\text{Mpa}$, 反应介质为 $T_1^\circ\text{C}$ 。在 t_1 时间段内, 将一种基于 $M_2\text{g}$ AIBN 和 $V_2\text{g}$ 干燥苯的催化剂溶液逐渐加入。当添加完成后, 该反应混合物接着在 $T_1^\circ\text{C}$ 温度下搅拌反应 t_2 分钟。在时间段 t_2 结束时, 用氮气流冲洗设备且随后在一旋转蒸发器中, 在约 $7 \times 10^2\text{pa}$ 的减压下加热至约 $80-100^\circ\text{C}$ 下将溶剂蒸发 1 小时 30 分钟。

得到 $M_3\text{g}$ 微黄色硅氧烷油, 其由 NMR 分析。该 NMR 分析表明, 根据阶段 3) 实施的具体条件, 少部分 X 和 W 官能在这最后阶段可通过在相邻的乙烯-环己烯-SH 和属于同一和相同聚硅氧烷链或相邻聚硅氧烷链的乙烯-环己烯基点间产生单硫或多硫桥而进行二级硫化反应。

聚有机硅氧烷的两个实例 (POS No. 2 和 POS No. 3) 在下列具体条件制备:

POS No. 2: $V_1=530\text{g}$; $M_1=70.4\text{g}$; $T_1=70^\circ\text{C}$; $P_1=0.85\text{Mpa}$;

$t_1=65\text{min}$; $M_2=0.72\text{g}$; $V_2=24.4\text{g}$; $t_2=115\text{min}$; $M_3=62\text{g}$;

POS No. 3: $V_1=415\text{g}$; $M_1=140.1\text{g}$; $T_1=70^\circ\text{C}$; $P_1=1.3\text{Mpa}$;

$t_1=60\text{min}$; $M_2=4.21\text{g}$; $V_2=210.8\text{g}$; $t_2=120\text{min}$; $M_3=120\text{g}$ 。

上述制备的 POS No.2 对应于前述通式 (IV-5), 其中 $a=35$; $b=9.7$; $c=7.3$; $b+c=17$, 也就是所述前体 (POS No.1) 的 17 个 W 官能的平均 43% 已转变成 $\equiv\text{Si}-(\text{乙烯-环己烯})-\text{SH}$ 官能 (X 官能), 而剩下的 57% 是未反应的 W 官能。

对应于通式 IV 的 POS No. 3 与 POS No. 2 只是具有下述不同: $a=35$; $b=2.7$; $c=12.8$; $b+c=15.5$; 也就是, 所述前体 (POS No.1) 的 17 个 W 官能的平均 75% 已转化为 $\equiv\text{Si}-(\text{乙烯-环己烯基})-\text{SH}$ 官能 (X 官能), 而 16% 的初始 W 官能没有反应。在这种情况下, NMR 表明, 剩余的 9% X 或 W 官能已进行了二级硫化反应而在相邻乙烯-环己烯-SH-或属于同一和相同聚硅氧烷或相邻聚硅氧烷链乙烯-环己烯基点之间产生单硫或二硫桥 (S_1 或 S_2 硫桥)。

III-1-B) 连续合成—POS N. 4

a) 阶段 1: 具有 $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (Y 官能) 和 $\equiv\text{SiH}$ 官能单元的 POS 的制备使用装配有搅拌系统的工业用连续操作反应器且其内部空间充满干燥的氮气, 步骤如下:

将每 100g 中含有 1584 毫克当量 (meq) $\equiv\text{SiH}$ 单元的带有三甲基硅基端基的 PMHS 油以 5.3kg/h 的流动速率在 47°C 加入到所述反应器中。将所述 Karstedt 催化剂 (铂与二乙烯基四甲基二硅氧烷在溶液中以含 10wt% 铂金属的浓度配合) 溶解在乙醇中以得到 20ppm (每百万分之一) 铂金属的最终浓度。将按此制备的溶液在 50°C 下以 4.5kg/h 的流动速率加入到所述反应器中。因此, 该反应在反应介质的回流温度下进行, 反应本体的温度约为 72°C 。吸出制得的气体 (约 $1.08\text{m}^3/\text{h}$) 并回收, 除去它所含有的氢并通过冷凝回收醇。

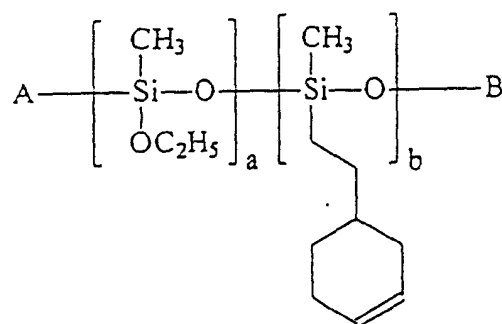
这样就得到了具有 $\equiv\text{SiH}$ 单元和 $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ 单元 (Y 官能) 的清澈硅氧烷油。在这个制备阶段期间, 已发现在反应器中所述硅氧烷链能

够断裂以得到其链端被单乙氧化或二乙氧化的更短链。

b) 阶段 2: 具有 $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (Y-官能团) 和 $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_2$ 环己烯基 (W 官能) 官能单元的聚有机硅氧烷前体的制备

将具有 $\equiv\text{SiH}$ 和 $\equiv\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 的上述 POS 转移到以“分批”模式操作的第二个反应器中, 为了将残余的 $\equiv\text{SiH}$ 单元转变成 $\equiv\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{-环己烯基官能})$ (W 官能), 在反应器中对 POS 进行了氢化硅烷化。乙烯基环乙烷的消耗量是每加工 10 小时为 51.3kg 且反应器内的温度是 70 °C。将挥发后的乙醇和乙烯基环己烯冷凝并回收。

这样就得到了清澈的硅氧烷油, 其结构式由硅的 NMR 测定并如下述:



其中, $a=18\pm 2$ 且 $b=10\pm 2$;

A 和 B(摩尔%):

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-}$ 和/或 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 59%;

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{SiO-}$ 和/或 $-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)_2$ 20%;

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiO-}$ 和/或 $-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CH}_3)$ 21%。

c) 阶段 3: 具有官能单元 $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (Y 官能)和 $\equiv\text{Si}-(\text{乙烯-环己烯})-\text{SH}$ (X 官能) 的最终 POS (POS No. 4) 的制备

这最后阶段的步骤与前述的 POS NO. 2 和 No. 3 步骤相同, 但依据下列具体条件: $V_1=530\text{g}$; $M_1=70.4\text{g}$; $T_1=70^\circ\text{C}$; $P_1=0.85\text{Mpa}$; $t_1=65\text{min}$; $M_2=0.72\text{g}$; $V_2=24.4\text{g}$; $t_2=115\text{min}$; $M_3=62\text{g}$ 。

NMR 分析表明, POS No.4 对应于前述的通式 (IV-4), 且 A 和 B 不变, 并有

$$a=18; b=5.5; c=4.5; b+c=10$$

也就是, POS 前体的 10 个 W 官能的平均 45% 已转化成官能团 $\equiv$ Si-(乙烯-环己烯)-SH (X 官能), 而初始 W 官能的 55% 未反应。

III-2 组合物的制备与测试

下述测试采用的步骤如下: 将二烯弹性体或二烯弹性体的混合物加入密炼机中并占满 70% 的空间, 且密炼机的温度近似为 60°C, 且经适当的捏合时间如约 1 分钟后, 加入除硫化体系外的所有其它组份。然后对该混合物分两阶段进行热机械加工, 其分别持续约 5 和 4 分钟, 以 45rpm 的平均搅拌速度直至达到最大的排胶温度 60°C。将由此制得的混合物回收并在 30°C 时将硫化体系加入至外炼机 (均相混合器) 中。硫化在 150°C 下进行。

A) 测试 1

在下述测试中, 将基于二氧化硅和用于制备轮胎或胎面的 4 种橡胶组合物 (SBR/BR 混合物) 进行比较。该 SBR 弹性体 (一种苯乙烯-丁烯共聚物) 在溶液中制备且含有 26.55% 苯乙烯、59.5% 1,2-聚二烯单元和 23% 聚丁二烯 1,4 反式单元。该 BR 弹性体 (聚丁二烯) 具有超过 90% 的顺式-1,4 键 (近似为 93%)。

除了下列差别外, 这四种组合物是相同的:

- 一 组合物 No. 1: 无偶合剂;
- 一 组合物 No. 2: TESPT (由德古萨公司生产的 Si69);
- 一 组合物 No. 3: POS No. 1
- 一 组合物 No. 4: POS No. 2

只有组合物 No. 4 与本发明一致。组合物 No. 1 是测试对照组, 组合物 No. 2 代表已有技术的参照组合物。表 1 和表 2 依次显示出了各组组合物的配方 (表 1-以 phr 表示的各种产物含量) 和它们在固化 (150°C, 40min) 前后的性能。可特别发现: 组合物 No. 2 的偶联剂 (Si69) 含量比组合物 No. 4 中的偶联剂 (POS No. 2) 含量高 60%。

图 1 本身显示了作为伸长率 (%) 的函数的模量 (Mpa) 曲线: 该

曲线标号为 C₁ 至 C₄ 并分别对应于组合物 No. 1 至 No. 4。

研究这些结果得出如下结论：

-含有偶联剂 Si69 或 POS 的非固化组合物由于更低的门尼粘度而促进了加工，这表明所述二氧化硅被有效地涂覆；

-尽管 POS No. 2 中有硫醇官能存在，组合物 No. 4 (T₅ 比含有偶联剂 Si69 的高 30) 中的焦烧问题（也就是早期硫化）还是不明显的；

-此外，完全意外的是，对由 M300/M100 比率表示（对本领域熟练人员而言，这是表示增强程度的好指标）的二氧化硅/弹性体偶联程度而言，带有 POS No. 2 与带有参照偶联剂（Si69）同样好，尽管其具有小得多的 POS 含量。

-正如所预料，含 Y 官能的 POS No. 1，其作用不超过二氧化硅的遮盖剂（其生胶粘度，M10 模量降低了，但 M300/M100 比率与组合物 No. 1 相比几乎不改变）；

-组合物 No.2 (Si69) 和 No.4 (POS) 的滞后和断裂性能是等同的；

-图 1 证实了上述观点：本发明的组合物 No.4 (POS No.2 和曲线 C4) 显示一个极类似于组合物 No.2 (Si69 和曲线 C2) 的性能，而相比于不含偶联剂或遮盖剂的对照组合物，组合物 No.3(POS No.1 和曲线 C3)根本没有表现出在低伸长率下覆盖效果的改进。

尽管有低得多的偶联剂含量，本发明的组合物因此意外地具有等同于含有常规 TESPT 偶联剂的参照组合物的性能。

此外，附加测试表明，在上述配制的组合物中用 POS No.3 替代 POS No.2，得到基本等同于 POS No.2 的偶联性能。

B) 测试 2

在这个第二测试中，比较了基于沉淀二氧化硅和含有低比率偶联剂 (3.2pce) 的三种天然橡胶组合物。除了下列差别外，这三种组合物是相同的：

-组合物 No. 5: 常规偶联剂 Si69;

一组合物 No. 6: POS No. 1;

一组合物 No. 7: POS No. 2。

因此, 仅有组合物 No. 7 与本发明一致。表 3 和表 4 依次表明, 各种组合物的配方和在固化 (150°C, 25 分钟) 之前和之后它们的性能。图 2 也制备了作为伸长率 (%) 函数的模量 (Mpa) 曲线, 对应于组合物 No. 5 至 No. 7 的曲线分别标注为 C5 至 C7。

考察各种结果, 很明显, POS No. 2 具有接近于或等于常规偶联剂的性能: 具体地参见图 2, 曲线 C5 和 C7, 而 POS No. 1 (曲线 C6) 表出极明显不足的性能。

C) 测试 3

下述的测试比较了用混有炭黑的白色填料 (高分散性二氧化硅) 增强的用于制备轮胎或该种轮胎胎面的两种二烯胶橡组合物。所述 SBIR 弹性体 (苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物) 是一种含有 36% 苯乙烯单元, 20% 丁二烯单元和 44% 异戊二烯单元的市售弹性体。

除了下列差别外, 两种组合物是相同的:

一组合物 No. 8 (对照): 无偶联剂

一组合物 No. 9 (根据本发明): 通式 (IV-4) POS No. 4 。

表 5 和表 6 分别显示了各种组合物的配方 (表 5, 以 Phr 表示的各种产物的含量) 和它们在 150°C 固化之前和之后的性能。在这种情况下, 固化后的性能在“最佳固化”点 (也就是在 T_{99}) 测定, 其根据 1975 年 8 月的 AFNOR-NF-T43-015 标准, 其中 T_{99} 对应于在交联温度 (此处为 150°C) 下得到在交联前最小偶联性和交联后最大偶联性之间的最大偶联差别的 99% 所需的时间。

研究这些各种结果得到以下结论:

一相比于对照组合物, 由于低得多的门尼粘性 (代替 62MU 为 37MU), 包含偶联剂 (POS) 的非固化组合物的加工性大大提高, 这表明所述白色填料被有效地涂覆。

—虽然在 POS 存在下固化更快，尽管所述 POS 中具有硫醇官能，组合物 No.9 (T_5 长于 10 分钟) 仍无焦烧（也就是早期硫化）问题。

—由 M300/M100 比率显示的偶联程度（二氧化硅/弹性体）远好于有 POS 存在的情况（超过三分之一）；

—滞后和断裂应力性能提高。

D) 测试 4

在该测试中，将用高分散性氧化铝增强的两个二烯橡胶（SBR 弹性体）进行比较。

除了下列差别外，两种组合物是相同的：

—组合物 No.10（对照）： 无偶联剂；

—组合物 No.11（根据本发明）：通式（IV-4）的 POS No.4。

表 7 和表 8 分别显示出各种组合物的配方和它们固化（150℃，40 分钟）前后的性能。本发明组合物表现出与在上述测试 3 中相同类型的改进，也就是：

—POS 偶联剂改进非固化状态的加工（门尼粘度由 64MU 代替为 47MU）；

—用 POS 无焦烧问题（ T_5 为 15 分钟）；

—M300/M100 的比率几乎为对照组的两倍；

—改进了滞后和断裂应力性能。

总之，在本领域熟练人员不能预见的情况下，发现本发明的橡胶组合物，用白色填料增强且包含带有至少一个烷氧基官能和至少一个硫醇官能的多官能化聚有机硅氧烷作为偶联剂，具有等同于现有技术中使用常规聚硫化有机硅烷、特别是 TESPET 作为它们的偶联剂的组合物中观察到的满意的增强性能。

对于达到几乎相同的偶联性能，本发明可使用远低于在常规 TESPT 类型的聚硫化有机硅烷中通常使用的偶联剂。

令人意外的是，尽管有-SH 硫醇官能存在，上述结果是在对“防

焦烧性”方面不产生负面影响得到的且因此不会对组合物的加工性能产生负面影响。

本发明的橡胶组合物因此使生产用白色填料增充的硫化橡胶组合物成为可能，与现有技术的公知解决方案比较起来，该组合物通常表现出各种性能的有利折衷。

表 1

组合物 No.	1	2	3	4
SBR (1)	75	75	75	75
BR (2)	25	25	25	25
二氧化硅 (3)	80	80	80	80
Si69		6.4		
POS No.1			4	
POS No.2				4
芳香油 (总计)	34	34	34	34
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2	2
抗氧化剂	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG (5)	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1.1	1.1	1.1	1.1
CBS (6)	2	2	2	2

(1) 具有 59.5%1-2、23%反式、26.5%苯乙烯及用以干 SBR 重量计为 37.5%油填充的 SBR (Tg: -29°C)。

(2) 具有 4.3%1-2、2.7%反式、93%顺 1-4 的 BR (Tg: -106°C)

(3) 购自 Rhône-Poulenc 的 Silica Zeosil 1165 MP

(4) N-1, 3-二甲基丁基-N-苯基-对苯二胺

(5) 二苯基胍

(6) N-环己烷基-2-苯并噻唑亚磺酰胺

表 2

组合物 No.	1	2	3	4
固化前性能				
门尼粘度 (MU)	81	53	56	58
焦烧时间 T_5 (分钟)	16	>30	>30	>30
固化后性能				
M10 (MPa)	7.07	3.91	3.82	4.12
M100 (MPa)	1.12	1.32	0.79	1.24
M300 (MPa)	0.69	1.62	0.59	1.45
M300/M100	0.62	1.23	0.75	1.17
HL (%)	44	26	37	28
断裂应力 (MPa)	17	24	18	24
断裂伸长率 (%)	1020	700	1000	750

表 3

组合物 No.	5	6	7
天然橡胶	100	100	100
二氧化硅 (1)	50	50	50
Si69	3.2		
POS No.1		3.2	
POS No.2			3.2
ZnO	3	3	3
硬脂酸	2.5	2.5	2.5
抗氧化剂 (2)	1.9	1.9	1.9
硫磺	1.5	1.5	1.5
CBS (3)	1.8	1.8	1.8

(1) 购自 Rhône-Poulenc 的 Silica Zeosil 1165 MP

(2) N-1, 3-二甲基丁基-N-苯基-对苯二胺

(3) N-环己烷基-2-苯并噻唑亚磺酰胺

表 4

组合物 No.	5	6	7
固化前性能			
门尼粘度 (MU)	53	54	48
焦烧时间 T_5 (分钟)	24	27	>30
固化后性能			
M10 (MPa)	3.89	3.74	4.19
M100 (MPa)	1.51	0.92	1.26
M300 (MPa)	1.58	0.71	1.18
M300/M100	1.05	0.77	0.94
HL (%)	18	23	21
断裂应力 (MPa)	28	16	26
断裂伸长率 (%)	640	800	670

表 5

组合物 No.	8	9
SBIR (1)	100	100
N234	30	30
二氧化硅 (2)	50	50
POS (3)		4
芳香油	35	35
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
抗氧化剂 (4)	1.9	1.9
DPG (5)	1.5	1.5
硫磺	1.1	1.1
CBS (6)	2	2

(1) 具有 20%丁二烯单元 (45%1-2 和 45%反式)、44%异戊二烯单元 (39%顺式、24%反式和 37% 3-4) 和 36%苯乙烯单元的 SBIR (T_g : -23°C)。

- (2) 购自 Rhône-Poulenc 的 Silica Zeosil 1165 MP
- (3) POS No.4
- (4) N-1, 3-二甲基丁基-N-苯基-对苯二胺
- (5) 二苯基胍
- (6) N-环己烷基-2-苯并噻唑亚磺酰胺

表 6

组合物 No.	8	9
固化前性能		
门尼粘度 (MU)	62	37
焦烧时间 T ₅ (分钟)	24	11
在 150℃固化 (分钟)	25	15
M10 (MPa)	4.67	4.47
M100 (MPa)	0.95	1.39
M300 (MPa)	0.82	1.62
M300/M100	0.86	1.17
HL (%)	46	36
断裂应力 (MPa)	16	19
断裂伸长率 (%)	860	750

表 7

组合物 No.	8	9
SBR (1)	100	100
氧化铝 (2)	120	120
POS (3)		4
芳香油 (总计)	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
抗氧化剂 (4)	1.9	1.9
硫磺	1.1	1.1
CBS (5)	2	2

- (1) 具有 78%丁二烯单元 (16%1-2、70%1-4 反式、14%1-4 顺式)

和 22% 苯乙烯的 SBR；用以干 SBR 用量计为 37.5% 油 (T_g : -50°C) 填充的 SBR。

(2) 购自 Baikowski 的 γ 氧化铝型 CR125 ($\text{BET}=105\text{m}^2/\text{g}$)

(3) POS No.4

(4) N-1, 3-二甲基丁基-N-苯基-对苯二胺

(5) N-环己烷基-2-苯并噻唑亚磺酰胺

表 8

组合物 No.	10	11
固化前性能		
门尼粘度 (MU)	64	47
焦烧时间 T_5 (分钟)	>30	15
在 150°C 固化 (分钟)	40	40
M10 (MPa)	4.93	4.47
M100 (MPa)	1.06	1.50
M300 (MPa)	0.70	1.81
M300/M100	0.66	1.21
HL (%)	35	29
断裂应力 (MPa)	19	23
断裂伸长率 (%)	970	600

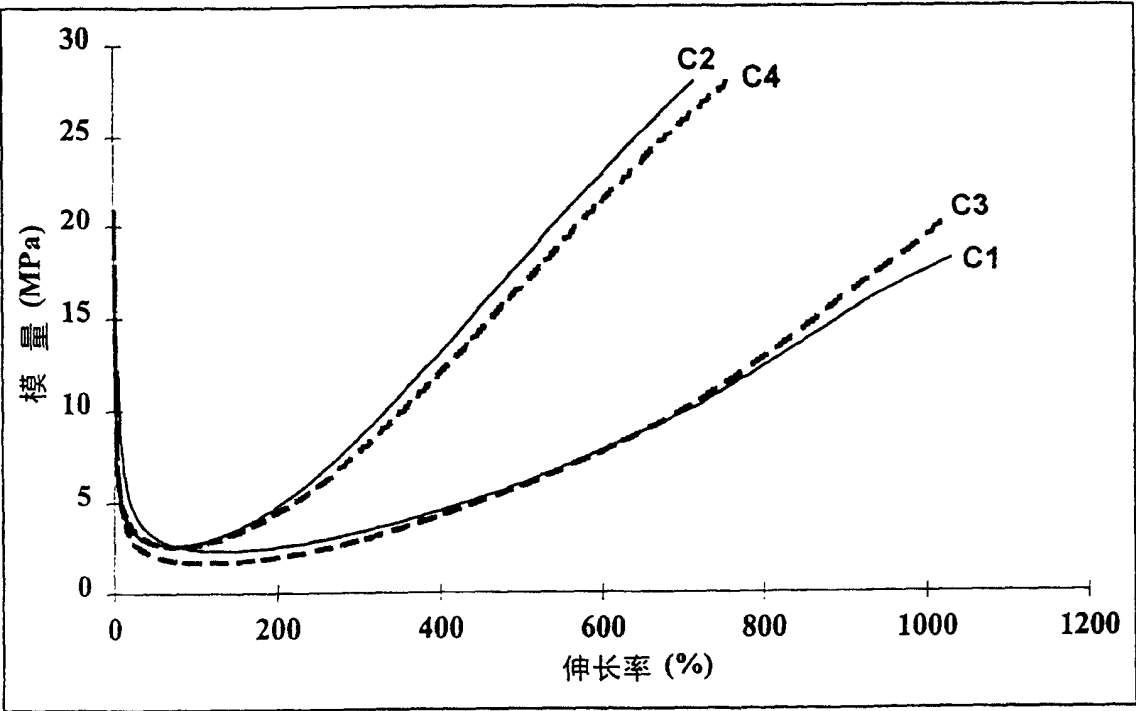


图1

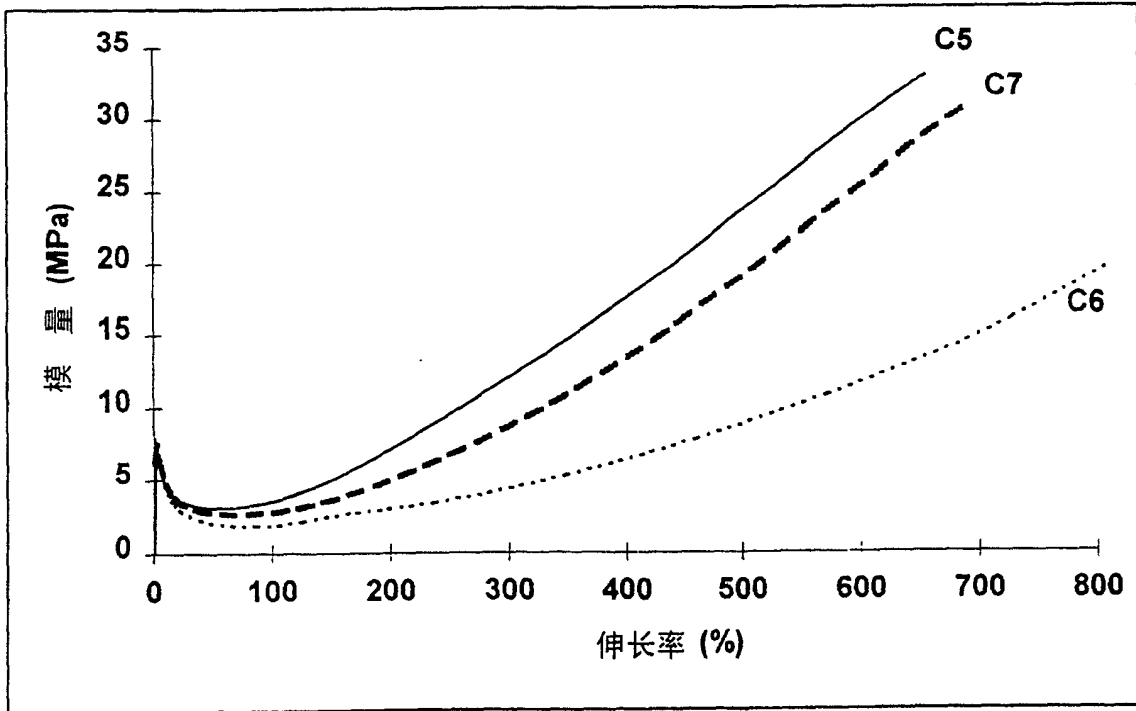


图2