



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101848943 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 200880114847. 5

代理人 丁业平 戚秋鹏

(22) 申请日 2008. 11. 25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08C 19/44 (2006. 01)

07024325. 8 2007. 12. 14 EP

B60C 1/00 (2006. 01)

C08L 19/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08F 297/04 (2006. 01)

2010. 05. 05

C08L 53/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2008/066131 2008. 11. 25

EP 1334985 A1, 2003. 08. 13, 实施例 2.

(87) PCT申请的公布数据

US 5171800 A, 1992. 12. 15, 权利要求 1-2.

W02009/077295 EN 2009. 06. 25

CN 1148053 A, 1997. 04. 23, 权利要求 1-6.

(73) 专利权人 大陆轮胎德国有限公司

审查员 范燕迪

地址 德国汉诺威

(72) 发明人 卡塔琳娜·赫尔佐克 卡拉·雷克

于尔根·瓦格曼 马克·拉舍特

克里斯托夫·罗斯 鲍里斯·默格尔

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

权利要求书3页 说明书9页

(54) 发明名称

可固化的橡胶混合物及其用于橡胶产品的用途

(57) 摘要

根据本发明的可固化的橡胶混合物是用于橡胶产品、特别是车辆轮胎以及轮胎胎面,但也可用于工业橡胶产品如输送机系统上的皮带、工业软管、振动和冲击阻尼器、或导线涂层。所有这些产品都受益于用本发明实现的改进的可加工性,因为该混合物包括一种由化学式 F1-A-F2 代表的聚合物、或者 F1-A-F2 与用一种多价的偶联剂偶联的 F1-A- 单元的星形或辐射状的偶联产物的混合物;其中 F1 代表该聚合链的一个末端官能团;F2 代表与 F1 不同的一个末端官能团;并且 A 代表通过在一种或多种共轭二烯与一种或多种芳香族乙烯基单体之间的共聚反应形成的一种聚合物的聚合链。

1. 可固化的橡胶混合物,该橡胶混合物包括至少在一个链末端(末端地)被功能化的用于结合到填充剂上的至少一种聚合物、至少一种填充剂、以及适当时多种添加剂,其特征在于,该橡胶混合物中的末端功能化的聚合物的量总计是从 10 到 100phr 并且包括根据下列具体情况的一种聚合物或者多种聚合物的一种混合物:

a) 所述功能化的聚合物可以由化学式 F1-A-F2 来代表;

b) 可替代地,所述功能化的聚合物的混合物是 a) 与用一种多价的偶联剂偶联的一种 F1-A- 单元的星形或辐射状的偶联产物的一种混合物;

其中 F1 代表该聚合链的一个末端官能团,并且为 N- 杂环残基;

F2 代表与 F1 不同的一个末端官能团,并且是选自以下清单的一个官能团,基于这种或这些弹性体的重量,功能化的程度是从 30% 到 100%:

$-\text{SiH}_2(\text{OH})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_1)_2(\text{OH})$ 、 $-\text{SiH}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SiR}_1(\text{OH})_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}_1)_3$ 、 $-(\text{SiR}_1\text{R}_2\text{O})_x-\text{R}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_3)_{3-m}(\text{X})_m$, 其中 X 是卤素, x 是重复单元的数目并且是从 1 到 500, m 是连接基团的数目并且是从 0 到 3, R_1 和 R_2 是相同或不同的,并且是直链或支链的烷氧基或烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基或者乙烯基基团,在各自的情况下具有 1 至 20 个碳原子,并且 R_3 是 H 或具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链的烷基、或者一个单核的芳基基团;以及

由化学式 $-\text{A1-Si-(A2-N}((\text{H})_k(\text{R}_1)_{2-k}))_y(\text{OR}_1)_z(\text{R}_3)_{3-(y+z)}$ 代表的包含氨基基团的硅氧烷基团,其中: k 能够从 0 变化至 2, 并且 y 能够从 1 变化至 3, 并且 z 能够从大于 0 变化至 2, 条件是 R_1 是直链或支链的烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基或者乙烯基基团,在各自的情况下具有 1 至 20 个碳原子; R_3 是 H 或在各自的情况下具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链的烷基,或者一个单核的芳基基团,并且 A1 和 A2 是具有最高达 12 个碳原子的直链或支链的链;

并且 A 代表通过一种或多种共轭二烯与一种或多种芳香族乙烯基单体之间的共聚反应形成的一种聚合物的聚合链。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化的橡胶混合物,其中所述多价的偶联剂为 Sn 或 Si 偶联剂。

3. 根据权利要求 1 所述的可固化的橡胶混合物,其中所述 N- 杂环残基为杂环烷基或杂环烯基。

4. 根据权利要求 1 所述的可固化的橡胶混合物,其中所述 N- 杂环残基为吡咯烷基。

5. 根据权利要求 1 所述的可固化的橡胶混合物,其中 A 是一种无规或统计性聚合的聚合物链。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化的橡胶混合物,其中链 A 的共轭二烯是丁二烯,或异戊二烯,或者丁二烯类的混合物,或者丁二烯类和异戊二烯的混合物。

7. 根据权利要求 6 所述的可固化的橡胶混合物,其中所述丁二烯为 1,3- 丁二烯。

8. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化的橡胶混合物,其中芳香族乙烯基化合物是苯乙烯、邻-、间-和/或对-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙烯基均三甲苯和/或二乙烯基苯。

9. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化的橡胶混合物,其特征在于,该聚合物是包括共轭二烯和芳香族乙烯基化合物的一种微序列聚合的共聚物,

它包括长度是从 2 到 10 个单元的一种共聚单体的多个微嵌段。

10. 根据权利要求 9 所述的可固化的橡胶混合物,其中,所述聚合物包括长度是从 3 到 10 个单元的一种共聚单体的多个微嵌段。

11. 根据权利要求 9 所述的可固化的橡胶混合物,其中,所述聚合物包括长度是从 3 到 6 个单元的一种共聚单体的多个微嵌段。

12. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化的橡胶混合物,其特征在于,在该聚合链 A 中 1,2- 乙烯单元的含量是基于在该共聚物中结合的共轭二烯的总数从 8% 到 80%,并且取决于所采用的共轭二烯还表现出不同含量的 1,4- 顺式的、和 1,4- 反式的单元、连同 3,4- 乙烯基。

13. 根据权利要求 12 所述的可固化的橡胶混合物,其中,所述 1,2- 乙烯单元的含量是基于在该共聚物中结合的共轭二烯的总数从 11% 到 80%。

14. 根据权利要求 12 所述的可固化的橡胶混合物,其中,所述 1,2- 乙烯单元的含量是基于在该共聚物中结合的共轭二烯的总数从 10% 到 70%。

15. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化的橡胶混合物,其特征在于,该聚合链 A 按重量百分比计的构成对于该芳香族乙烯基单体是在从 5% 到 50% 的范围内,并且对于该共轭二烯是在从 50% 到 95% 的范围内。

16. 根据权利要求 15 所述的可固化的橡胶混合物,其中,所述聚合链 A 按重量百分比计的构成对于该芳香族乙烯基单体是从 15% 到 40%,并且对于该共轭二烯是在从 60% 到 85% 的范围内。

17. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化的橡胶混合物,其特征在于,对于该链 A 的聚合物满足以下条件的至少一个:门尼粘度 ML1+4@100°C 是在从 30 到 90 的范围内,平均分子量是在从 $M_w = 80,000$ 到 700,000 的范围内,基于聚苯乙烯标准具有在从 1.05 到 4.0 的范围内的多分散性,玻璃化转变温度 T_g 是在从 -92°C 到 -1°C 的范围内。

18. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化的橡胶混合物,其特征在于,它包括从 30 到 90phr 的根据 a) 或 b) 的弹性体以及剩余的 10 至 70phr 的橡胶成分,其中所述剩余的 10 至 70phr 的橡胶成分包括选自下组的至少一种弹性体橡胶,该组为:天然橡胶 (NR)、合成的聚异戊二烯 (IR)、聚丁二烯 (BR) 或者聚氯丁二烯 (CR)、SBR、IBR、或者 SIBR。

19. 根据权利要求 1 所述的可固化的橡胶混合物,其中,A1 和 A2 为烷基、烯丙基或乙烯基。

20. 根据权利要求 1 所述的可固化的橡胶混合物,其中,基于这种或这些弹性体的重量,F2 功能化的程度是从 50% 到 95%。

21. 根据权利要求 1 所述的可固化的橡胶混合物,其中,基于这种或这些弹性体的重量,F2 功能化的程度是从 75% 到 95%。

22. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化的橡胶混合物,其特征在于,该填充剂完全为或者主要地包括一种氧化的和 / 或氢氧化化的无机的或矿物的填充剂。

23. 根据权利要求 22 所述的可固化的橡胶混合物,其中,所述填充剂选自下组,其构成为:二氧化硅 (SiO_2)、层状硅酸盐类、白垩、铝、镁、钛或锌的氧化物类和 / 或氢氧化物类。

24. 根据权利要求 22 所述的可固化的橡胶混合物,其特征在于,在该混合物中填充剂存在的比例是从 20 到 200phr。

25. 根据权利要求 24 所述的可固化的橡胶混合物,其中,在该混合物中填充剂存在的

比例是从 30 到 150phr。

26. 根据权利要求 24 所述的可固化的橡胶混合物,其中,在该混合物中填充剂存在的比例是从 30 到 130phr。

27. 根据权利要求 1 至 26 中任一项所述的一种橡胶混合物用于生产一种软管、一种皮带、或者一种振动或冲击阻尼器的用途。

28. 根据权利要求 1 至 26 中任一项所述的一种橡胶混合物用于生产一种工业模制品的用途。

29. 根据权利要求 1 至 26 中任一项所述的一种橡胶混合物用于生产一种橡胶产品的用途。

30. 根据权利要求 29 所述的用途,其中,所述橡胶产品是一种车辆轮胎。

31. 根据权利要求 29 所述的用途,其中,所述橡胶产品是一种车辆轮胎胎面。

32. 一种工业橡胶产品,包括根据权利要求 1 至 26 中任一项所述的一种可固化的橡胶混合物。

33. 根据权利要求 32 所述的工业橡胶产品,其特征在于,该产品是用于车辆轮胎的一种胎面。

34. 车辆轮胎,具有根据权利要求 33 所述的胎面。

可固化的橡胶混合物及其用于橡胶产品的用途

[0001] 本发明涉及一种可固化的橡胶混合物并且涉及它用于橡胶产品特别是车辆轮胎以及车辆轮胎胎面,但也可用于工业橡胶产品如可以暴露于气候老化中的输送机系统上的皮带、工业软管、或振动和冲击阻尼器的用途。

[0002] 所提及的橡胶产品实际上必须满足不同的要求。为了调节工业橡胶的特性,常规惯例是使用不同的、改性的、天然以及合成的橡胶聚合物,其目的是优化这些固化产品的特定的物理、机械特性。例如,要求橡胶产品并且特别是车辆轮胎具有良好的弹性、低磨损、在不同的基底上的良好的附着,并且要求它们在高温和低温下维持这些特性。

[0003] 用于车辆轮胎的固化橡胶或橡胶的使用特性确切地是除其他之外通过选择所使用的橡胶聚合物、通过将其功能化、通过对该填充剂的化学和 / 或吸附 / 物理的结合、以及通过选择这些填充剂和添加剂进行调节。

[0004] 轮胎橡胶化合物(特别是用于胎面)经常包括含有或不含有芳基侧链的烯属的聚合物。非常经常用于轮胎胎面混合物中的材料是包括共轭二烯类以及芳香族乙烯基化合物的共聚物橡胶。SBR 橡胶(丁苯橡胶)是该组中最突出的成员。

[0005] 和无规 SBR 共聚物一起,嵌段共聚物也是已知的,并且嵌段形成似乎对某些使用特性有决定性的影响。

[0006] EP 1110998 B1 披露了一种二烯烃聚合物,它的末端用一个硅醇基团改性并且含有或不含有一个聚硅氧烷间隔基。该二烯烃聚合物可以是一种 SBR 橡胶。这些弹性体提高了与该填充剂之间的相互作用,但是难以加工。

[0007] 因此,本发明的一个目的是提高 SBR- 型前弹性体(它们至少部分地在这些链末端上被功能化)的可加工性,而不削弱该固化产品的性能以及所希望的机械特性。

[0008] 这里所定义的 SBR- 型的一种聚合物是一种芳香族乙烯基单体与一种共轭二烯并且优选苯乙烯与一种共轭二烯的一种共聚物。SBR- 型的聚合物可具有无规或统计分布的单体,该聚合物的一个例子是常见的 SSBR(苯乙烯和 1,3- 丁二烯的共聚物)。还有该 SBR- 型的嵌段共聚物,并且特别是具有受控的微结构的 SBR- 聚合物。

[0009] 本发明的目的是通过一种可固化的橡胶混合物来解决,该橡胶混合物包括至少在一个链末端(末端地)被功能化的用于结合到填充剂上的至少一种聚合物、至少一种填充剂以及适当时多种添加剂,其特征在于,该橡胶混合物中的末端功能化的聚合物的量是从 10 到 100phr 并且包括根据下列具体情况的一种聚合物或者多种聚合物的一种混合物:

[0010] a) 所述功能化的聚合物可以由化学式 F1-A-F2 来代表;

[0011] b) 可替代地,所述功能化的聚合物的混合物是 a) 与用一种多价的偶联剂偶联的一种 F1-A- 单元的星形或辐射状的偶联产物的一种混合物;

[0012] 其中 F1 代表该聚合链的一个末端官能团,并且优选地代表下列的化学基团之一: -OH、-COOH、-COX, 其中 X 是一个卤素、-SH、-CSSH、-NCO、胺、环氧、S- 以及 N- 杂环残基,优选杂环烷基和杂环链烯基,具体是吡咯烷基;

[0013] F2 代表与 F1 不同的一个末端官能团;

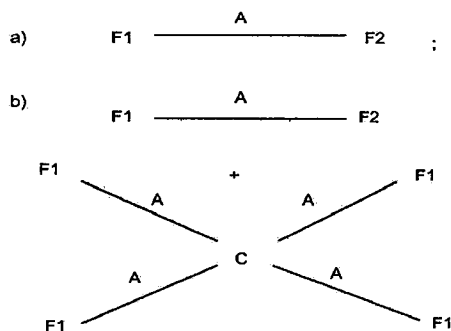
[0014] 并且 A 代表通过在一种或多种共轭二烯与处于任何所希望的顺式 - 或反式构象的

一种或多种芳香族乙烯基单体之间的共聚反应而形成的一种聚合物的聚合链。

[0015] 这里所使用的术语 phr (按重量计每一百份橡胶中的份数) 是用于混合橡胶工业中的配方的量的常用术语。这里这些单独的物质以按重量计的份数加入的量总是基于 100 份的按重量计在该混合物中存在的所有橡胶的总重量。

[0016] 结合进根据本发明的可固化的橡胶混合物中的聚合物还可以由以下化学式代表, 其中一种四价的偶联剂 C 是选自:

[0017]



[0018] 优选地, C 是 Si 或 Sn。原则上, 可以使用在聚合物化学中用于弹性体偶联的常用的每种偶联剂。

[0019] 用于制备根据本发明的橡胶混合物中的特定聚合物的方法包括以下步骤:

[0020] 形成一种功能化的引发剂 (该引发剂是用于用 F1 进行功能化) 并且然后使该共轭二烯和芳香族乙烯基单体进行共聚反应;

[0021] 作为替代方案 a): 加入针对 F2 的一种功能化试剂, 即, 加入将用仍然有活性的阴离子链对该共聚物进行功能化的一种试剂,

[0022] 作为替代方案 b): 通过加入一种偶联剂使该活性的聚合链进行部分偶联, 随后使这些剩余的活性链进行 F2 功能化。

[0023] 该 SBR- 型的共聚物的共聚反应通常是通过溶液中的阴离子聚合方法来实现的。

[0024] 作为一种引发剂, 可以使用正丁基锂。为了产生一种功能化的引发剂, 作为一个通用程序, 使针对 F1 的一种官能化试剂首先与一种引发剂反应。在一个优选的实例中使用了吡咯烷。吡咯烷由于其高反应性而与正丁基锂迅速反应, 甚至是在这些单体的存在下, 从而“原位”生成吡咯烷-锂类型的一种功能化的引发剂, 该引发剂引发了该共聚反应 (K. Morita et al, Polymer Preprints, 37 (2), page 700, 1996)。

[0025] 具有大于或等于 2 的官能度的偶联剂优选由以下结构来代表:

[0026] SiR_nX_m , 其中 $0 \leq n \leq 2$, $2 \leq m \leq 4$, 并且 $n+m = 4$, 其中 X = 卤素或 -OR, 并且 R = H、直链或支链的烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基或乙烯基, 在各自的情况下含有 1 至 20 个碳原子;

[0027] SnR_nX_m , 其中 $0 \leq n \leq 2$, $2 \leq m \leq 4$, 并且 $n+m = 4$, 其中 X = 卤素或 -OR, 并且 R = H、直链或支链的烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基或乙烯基, 在各自的情况下含有 1 至 20 个碳原子; 以及

[0028] $R(R')_m$, 其中 R 除 H 之外如同上述, R' 是一个乙烯基基团并且 m 是单元的数目, 从 2 变化至 4, 作为一种乙烯的偶联剂, 可以使用二乙烯基苯 (DVB)。

[0029] 然而, 最优选的是该偶联剂是四氯化硅 ($SiCl_4$) 或者四氯化锡 ($SnCl_4$)。

[0030] 优选地,在根据本发明的可固化的橡胶混合物中包括的聚合链单元 A 是一种无规或统计性聚合的聚合物,即,“A”具有无规或统计分布的共聚单体单元。

[0031] 该二烯烃总体上可以是含有4至约10个碳原子的一种二烯烃单体,具体例子是1,3-丁二烯、2-烷基-1,3-丁二烯、2,3-二烷基-1,3-丁二烯、2-烷基-3-烷基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,4-己二烯、等等。

[0032] 该聚异戊二烯可以是 1,4-聚异戊二烯或 3,4-聚异戊二烯。该聚丁二烯可以是 1,4-或乙烯基-聚丁二烯。

[0033] 最优选地,链 A 的共轭二烯是丁二烯,优选 1,3-丁二烯。在本发明的范围内,还可以使用异戊二烯或者丁二烯类和 / 或异戊二烯类的一种混合物。

[0034] 在本发明的优选实施方案中,该芳香族乙烯基化合物是苯乙烯。商业重要性程度较低的是邻-、间-和/或对-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙烯基均三甲苯和/或二乙烯基苯,尽管如此它们同样也可以使用或加入。

[0035] 该主链聚合物可以是包括共轭二烯和芳香族乙烯基化合物的一种微序列聚合的共聚物,并且包括长度是从2到10个单元、优选从3到10个单元、更优选从3到6个单元的一种共聚单体的多个微嵌段。

[0036] 在聚合链 A 中 1,2- 乙烯的单元的含量优选是基于在该共聚物中结合的共轭二烯的总数从 8% 到 80%、更优选从 11% 到 80%、并且甚至更优选从 10% 到 70%，并且取决于所采用的共轭二烯，还可以表现出不同含量的 1,4- 顺式的、和 1,4- 反式的单元、连同 3,4- 乙烯基。

[0037] 该聚合链 A 按重量百分此计的构成优选地对于该芳香族乙烯基单体是在从 5% 到 50% 的范围内, 并且对于该共轭二烯是在从 50% 到 95% 的范围内, 并且优选地对于该芳香族乙烯基单体是从 15% 到 40%, 并且对于该共轭二烯是在从 60% 到 85% 的范围内。

[0038] 该具有链 A 的聚合物应该满足以下条件的至少一个：门尼粘度 (ML1+4@100 °C) 优选是在从 30 到 90 的范围内，平均分子量是在从 $M_w = 80,000$ 到 700,000 的范围内，基于聚苯乙烯标准具有在从 1.05 到 4.0 的范围内多分散性，并且玻璃化转变温度 T_g 是在从 -92 °C 到 -1 °C 的范围内。

[0039] 有利地,该混合物包括从 30 到 90phr 的根据 a) 或 b) 的弹性体,并且剩余的 10 至 70phr 的橡胶成分优选包括来自下组的至少一种弹性体橡胶,该组为:天然橡胶 (NR)、合成的聚异戊二烯 (IR)、聚丁二烯 (BR) 或者聚氯丁二烯 (CR)、苯乙烯丁二烯 (SBR)、异戊二烯丁二烯 (IBR)、或者苯乙烯异戊二烯丁二烯 (SIBR)。

[0040] 根据 a) 的直链聚合物 (即 F1-A-F2) 与该星形或辐射状的偶联产品 (F1-A-)_nC (其中 n 对应于 C 的结合数目) 之比最有利地是在 90 : 10 至 10 : 90 的范围内, 优选地从 80 : 20 到 50 : 50, 并且更优选地从 80 : 20 到 60 : 40。

[0041] 该官能团、并且优选地链终止基团 F2 优选是选自以下清单的一个官能团, 基于这种或这些弹性体的重量, 功能化的程度是从 30% 到 100%、优选从 50% 到 95% 并且特别优选从 75% 到 95% ;

[0042] 甲硅烷基、硅醇或者硅氧烷的基团，在各自的情况下用或不用一个间隔基与该聚合链相连接，它们包括聚硅氧烷基团以及硅氧烷和聚硅氧烷基团，这些基团含有氨基基团并且优选由以下结构代表： $-\text{SiH}_2(\text{OH})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_1)_2(\text{OH})$ 、 $-\text{SiH}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SiR}_1(\text{OH})_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $-\text{Si}($

$\text{OR}_1)_3, -(\text{SiR}_1\text{R}_2\text{O})_x-\text{R}_3, -\text{Si}(\text{R}_3)_{3-m}(\text{X})_m$, 其中 X 是卤素, x 是重复单元的数目并且是从 1 到 500, m 是连接基团的数目、是从 0 到 3, R_1 和 R_2 是相同或不同的、并且优选直链或支链的烷氧基或烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基或者乙烯基基团, 在各自的情况下具有 1 至 20 个碳原子, 并且 R_3 是 H 或具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链的烷基、或者一个单核的芳基基团、连同硅氧烷基团, 这些硅氧烷基团含有由化学式 $-\text{Al}-\text{Si}-(\text{A}_2-\text{N}((\text{H})_k(\text{R}_1)_{2-k}))_y(\text{OR}_1)_z(\text{R}_3)_{3-(y+z)}$ 代表的氨基基团, 其中: k 可以从 0 变化至 2, 并且 y 可以从 1 变化至 3, 并且 z 可以从 0 变化至 2, $0 \leq y+z \leq 3$, 条件是 R_1 和 R_2 是相同或不同的、并且可以是直链或支链的烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基或者乙烯基基团, 在各自的情况下具有 1 至 20 个碳原子, 以及单核的芳基基团, R_3 是 H 或在各自的情况下具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链的烷基、或者一个单核的芳基基团, 并且 A1 和 A2 是具有高达 12 个碳原子的直链或支链的链、优选烷基、烯丙基或乙烯基。

[0043] 该官能团 F2 可以通过一种功能化的终止剂引入。作为一种替代方案, 在该聚合反应终止时, 可以使该活性聚合链末端与一种化合物反应, 该化合物包括有待加至末端的所希望的官能团并且还包含一个适当的离去基团。作为举例, 这可以通过使这些反应性的聚合物末端与化合物 (例如环氧乙烷、二苯甲酮、二氧化碳、二烷氨基苯甲醛、二硫化碳、烷氧基硅烷、烷基苯氧基硅烷、苯氧基硅烷、等等) 进行反应而实现, 如本领域的普通技术人员从现有技术中预先已知的。作为举例, EP 396 780 或 EP 849 333 引证了适当的方法和基团。

[0044] 在一个优选实施方案中, F2 是具有通式 $[-\text{Si}(\text{烷基})_2-\text{O}-]_x-$ (其中 x 是在每个链的从 1 到 500 个单元的范围) 内、跟随有一个硅醇末端 $[-\text{Si}(\text{烷基})_2-\text{OH}]$ 的一个聚硅氧烷基团。在该最优选的实施方案中, 该烷基是甲基。因此 F2 可以用六甲基环三硅氧烷 (D_3) 作为一种链终止剂而引入。

[0045] 根据这种情况, 根据 a) 的聚合物的一个非常优选的实施方案是“胺 $-\text{A}-(\text{SiR}_1\text{R}_2-\text{O})_x\text{SiR}_1\text{R}_2\text{OH}$, 其中 $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{烷基}$ 并且 $x = 1$ 至 500。该胺基团可以由化学式 $-\text{N}(\text{R}_1)_2, -\text{N}(\text{R}_2)_2, -\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2), -\text{N}(\text{R}_1)\text{H}, -\text{N}(\text{R}_2)\text{H}, -\text{NH}_2$ 中之一来代表, 其中 R_1 和 $\text{R}_2 = \text{直链或支链的烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基或乙烯基的基团}$, 在各自的情况下含有 1 至 20 个碳原子。有利地, A 是 S-SSBR, 并且 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ 。该支链或星形的偶联产品的一个非常优选的实施方案是 (胺 $-\text{A}-$) $_nC$, 具有与以上相同的具体情况并且 $C = \text{Sn}$ 或 Si 。

[0046] 聚硅氧烷序列或嵌段还可以沿着这些聚合链结合以及分布, 尽管它们优选是末端的。

[0047] 将官能团 F1 和 F2 引入是为了提高在橡胶和填充剂 (即碳黑或基于氧化硅 (在这种情况下优选总体上为白色的) 的填充剂) 之间的内聚力或结合力。

[0048] 而且, 该混合物以按重量计常规的份数还可以包括常规的添加剂, 例如增塑剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂、脱模剂、固化促进剂以及固化延缓剂、活化剂例如氧化锌和脂肪酸 (例如硬脂酸)、蜡和塑炼助剂。双官能的偶联剂 (特别是硅烷类和胺类) 也可以用作这些橡胶混合物的添加剂。

[0049] 在该混合物中存在的填充剂可以优选是一种已知的“白色填充剂”或者另外碳黑。在一个优选实施方案中, 该填充剂包括至少一种基于氧化硅的填充剂 (硅石、硅酸) 或者包括单独的或者在一种混合物中的另一种“白色”填充剂并且在该混合物中还可以包括碳黑。

[0050] 该填充剂优选包括一种混合物,该混合物包括至少一种基于氧化硅的填充剂以及至少一个等级的碳黑。用于工业橡胶模制品以及轮胎混合物中的适当的基于硅的填充剂和碳黑在现有技术中是已知的并且可以在此使用。原则上,该混合物的填充剂和橡胶同样可以是已经以从用于橡胶混合物的现有技术中已知的方式进行改性。

[0051] 此外,该白色填充剂可以优选地是一种氧化的和 / 或氢氧化化的无机的或矿物的填充剂,或者包括这些物质的任何所希望的组合。该白色填充剂已经优先选自下组,其构成为:二氧化硅 (SiO_2)、层状硅酸盐类、白垩、淀粉、铝、镁、钛或锌的氧化物类和 / 或氢氧化物类。

[0052] 在该混合物中的填充剂存在的此例有利地是从 20 到 200phr、优选从 30 到 150phr、更优选从 30 到 130phr。

[0053] 本发明还包括如以上所描述的根据本发明的一种橡胶混合物用于生产一种橡胶产品、特别是一种车辆轮胎、优选一种车辆轮胎胎面、一种软管、一种皮带、一种工业模制品、一种振动或冲击阻尼器、或者一种导线涂层、连同这些产品本身的用途。所有这些产品都受益于根据本发明的橡胶弹性体的改进的性能,尤其是都受益于在固化之前的改进的可加工性。

[0054] 现在将参照下列实例和试验更详细地描述本发明。这些实例和试验仅仅是为了更容易理解本发明、即仅仅是用于说明性的目的并且无意以任何方式划定本发明的范围。

[0055] 实例

[0056] 在以下实例中提及的聚合物表示如下:

[0057]

聚合物“A”	现有技术参考	(链 A)-SSBR
聚合物“B”	现有技术参考	(链 A)-SiOR, 80% 功能化的
聚合物“C”	a) 本发明的	$\text{NR}_2-(\text{链 A})$ 、20-30wt. % 以及 $\text{NR}_2-(\text{链 A})-\text{SiOR}$ 、70-80 wt. %
聚合物“D”	b) 本发明的	$(\text{NR}_2-(\text{链 A}))_4\text{Sn}$ 、大约 30% 以及 $\text{NR}_2-(\text{链 A})-\text{SiOR}$ 、大约 70% (wt.)
聚合物“E”	c) 本发明的	$(\text{NR}_2-(\text{链 A}))_4\text{Si}$ 、大约 30% 以及 $\text{NR}_2-(\text{链 A})-\text{SiOR}$ 、大约 70% (wt.)

[0058] $\text{NR}_2-(\text{链 A}) = \text{胺}-(\text{链 A})$, 其中该胺是一种吡咯烷衍生物;

[0059] $\text{SiOR} = (-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

[0060] 表 1- 聚合物的微结构

[0061]

	SSBR wt.-%	偶联	功能化的 链始端	功能化的 链末端
A	21 苯乙烯 63 乙烯基	—	—	—
B	21 苯乙烯 63 乙烯基	—	—	硅氧烷
C	21 苯乙烯 63 乙烯基	—	胺	硅氧烷
D	21 苯乙烯 63 乙烯基	Sn(30%)	胺	硅氧烷
E	21 苯乙烯 63 乙烯基	Si(30%)	胺	硅氧烷

[0062] 表 2a- 混合物的构成

[0063]

	A	B	B-NR	B-BR	C	C-NR	C-BR
NR	—	—	50	—	—	50	—
BR	—	—	—	50	—	—	50
A	100	—	—	—	—	—	—
B	—	100	50	50	—	—	—
C	—	—	—	—	100	50	50
D	—	—	—	—	—	—	—
E	—	—	—	—	—	—	—
硅石	95	95	95	95	95	95	95
油	35	35	35	35	35	35	35
6PPD	2	2	2	2	2	2	2
TMQ	2	2	2	2	2	2	2
臭氧保护蜡	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	3	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3

[0064]

硅烷	8	8	8	8	8	8	8
DPG	2	2	2	2	2	2	2
CBS	2	2	2	2	2	2	2
S	2	2	2	2	2	2	2

[0065] 表 2b- 混合物的构成

[0066]

	D	C-NR	D-BR	E	E-NR	E-BR
NR	-	50	-	-	50	-
BR	-	-	50	-	-	50
A	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-
D	100	50	50	-	-	-
E	-	-	-	100	50	50
硅石	95	95	95	95	95	95
油	35	35	35	35	35	35
6PPD	2	2	2	2	2	2
TMQ	2	2	2	2	2	2
臭氧保护蜡	2	2	2	2	2	2
ZnO	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	3	3	3	3	3	3
硅烷	8	8	8	8	8	8
DPG	2	2	2	2	2	2
CBS	2	2	2	2	2	2

S	2	2	2	2	2	2
---	---	---	---	---	---	---

[0067] 两个表中的数值都以 phr 给出；

[0068] 硅烷功能化试剂:Silquest A 1589, General Electric Specialty, USA

[0069] 6PPD = N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺

[0070] CBS = 苯并噻唑基-2-环己基磺酸酯

[0071] TMQ = 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉

[0072] DPG = N,N-二苯胍

[0073] 油 / 增塑剂 = TDAE

[0074] 硅石 = VN3, Degussa AG, 德国, 氮表面积: 175m²/g, CTAB 表面积 160m²/g；

[0075] 表 3a- 试验结果

[0076]

	单元	A	B	B-NR	B-BR	C	C-NR	C-BR
肖氏 A 硬度, 室温	ShA	72.1	69.5	70	68.9	71	70.1	69.6
肖氏 A 硬度, 70℃	ShA	69.5	66.4	66.6	66.1	68	66.3	66.9
弹性, 室温	%	15.4	15.9	23.1	33.6	16.6	23.8	33.5
弹性, 70℃	%	43.5	49	48.2	50.8	48.6	49.3	50.9
在室温下的拉伸强度	Mpa	14.6	14.8	16.9	15.1	13.9	17.1	16.7
在室温下的断裂伸长率	%	392	359	530	502	341	523	537
应力 (伸长)-100%	Mpa	3.2	3.13	2.32	2.35	3.06	2.38	2.42
应力 (伸长)-300%	Mpa	11.54	12.96	9.11	8.23	13.08	9.38	8.43
最小扭矩	dN.m	2.73	5	3.74	4.64	5.02	3.68	4.97

[0077] 表 3b- 试验结果

[0078]

	单元	D	C-NR	D-BR	E	E-NR	E-BR
肖氏 A 硬度, 室温	ShA	71.5	70.4	69.9	70.8	70.6	70.6
肖氏 A 硬度, 70℃	ShA	68.9	66.8	67.3	67.7	67.1	67.4
弹性, 室温	%	16.5	24.8	32.9	16.2	23.6	32.3
弹性, 70℃	%	48.7	47.7	48.8	49.1	48.2	49.6
在室温下的拉伸强度	Mpa	15	16.6	16.6	16.7	17.6	15.4
在室温下的断裂伸长率	%	376	521	562	382	538	495
应力 (伸长)-100%	Mpa	3.13	2.49	2.33	3.23	2.54	2.47
应力 (伸长)-300%	Mpa	12.51	9.24	7.9	13.62	9.51	8.74
最小扭矩	dN.m	4.01	3.49	4.42	4.01	3.4	4.48

[0079] 根据本发明在固化之前,改进的可加工性表现为橡胶混合物的较低的粘度,这是由最小扭矩的值来表明。因此,根据本发明的实例显示出对于发明的目的而言所希望的特性。

[0080] 当测试这些样品时,使用了以下试验方法:

[0081] 按照 DIN 53 505 在室温和 70℃ 下的肖氏 A 硬度

[0082] 按照 DIN 53 512 在室温和 70℃ 下的回弹

[0083] 按照 DIN 53 504 在室温下的拉伸强度

[0084] 按照 DIN 53 504 在室温下的断裂伸长率 (撕裂伸长率)

[0085] 按照 DIN 53 504 在室温下在 100% 和 300% 静伸长时的应力值

[0086] 根据 DIN 53 523 的最小扭矩