

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 9/02
C08C 19/44
B60C 1/00
C08L 21/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98800610.3

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 18 日 [11] 授权公告号 CN 1202164C

[22] 申请日 1998.5.5 [21] 申请号 98800610.3
[30] 优先权
[32] 1997. 5. 7 [33] FR [31] 97/05887
[86] 国际申请 PCT/EP1998/002652 1998.5.5
[87] 国际公布 WO1998/050462 法 1998.11.12
[85] 进入国家阶段日期 1999.1.7
[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 热拉尔·拉博泽
审查员 郭 俭

[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 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 可硫化的橡胶组合物、含有硫化橡胶组合物的轮胎和由硫化橡胶组合物组成的轮胎胎面

[57] 摘要
一种改进了滞后和物理性能的、适合制造轮胎胎面、尤其降低滚动阻力的轮胎胎面的橡胶组合物，该橡胶组合物包括表面上固定有硅石的炭黑作为增强填料的主要部分，以及，至少一种在链端携带硅醇官能团的或具有含硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的官能化二烯聚合物，或者是在链上由硅醇官能团改性的二烯聚合物。

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

1、可硫化的橡胶组合物，它包括至少一种二烯聚合物和作为增强填料的在表面上固定有硅石的炭黑，其特征在于，二烯聚合物是在链端携带硅醇官能团或具有含硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的官能化二烯聚合物，或者是在链上由硅醇官能团改性的二烯聚合物。

2、根据权利要求1的组合物，其特征在于，具有硅醇端基的聚硅氧烷嵌段具有以下结构式



其中

- R_1 和 R_2 ，可以相同或不同，表示含有 1—8 碳原子的烷基，和
- x 是 1—1500 中的整数。

3、根据权利要求2的组合物，其特征在于， R_1 和 R_2 表示含有 1—5 个碳原子的烷基。

4、根据权利要求3的组合物，其特征在于， R_1 和 R_2 表示甲基。

5、根据权利要求1的组合物，其特征在于，二烯聚合物是丁二烯-苯乙烯共聚物或丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

6、根据权利要求5的组合物，其特征在于，它还含有聚丁二烯和/或丁二烯-异戊二烯共聚物和/或天然橡胶。

7、根据权利要求1的组合物，其特征在于，在表面上固定有硅石的炭黑与其它增强填料混合使用。

8、一种含有硫化橡胶组合物的轮胎，该组合物含有至少一种二烯聚合物和作为增强填料的在表面上固定有硅石的炭黑，其特征在于，二烯聚合物是在链端有硅醇官能团的或具有含硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的官能化二烯聚合物，或者是在链上由硅醇官能团改性的二烯聚合物。

9、根据权利要求8的轮胎，其特征在于，所述组合物是轮胎胎面构造的组成部分。

10、由硫化橡胶组合物组成的轮胎胎面，该组合物包括至少一种二烯聚合物和表面上固定有硅石的炭黑，其特征在于，该二烯聚合物是在链端携带硅醇官能团的或具有含硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的官能化二烯聚合物，或者是在链上由硅醇官能团改性的二烯聚合物。

可硫化的橡胶组合物、含有硫化橡胶组合物的轮胎
和由硫化橡胶组合物组成的轮胎胎面

本发明涉及一种橡胶组合物，它尤其用于制造轮胎胎面，该橡胶组合物在硫化状态下具有改进的滞后和物理性能并且包括已用硅醇官能团加以官能化或改性的二烯烃聚合物和作为增强剂的在表面上固定有硅石的炭黑。

由于燃料的节约和环境保护的必要性已成为优先的问题，人们希望生产出一种具有良好机械性能和最低可能滞后现象的聚合物，以使它们能够以橡胶组合物的形式用于生产各种将构成轮胎胎面某组成部分的半成品，如底层，在各种类型的橡胶或金属或纺织品增强材料的护套(sheathings)之间的粘合胶，胎侧橡胶或轮胎胎面，并且获得改进了性能且尤其降低了滚动阻力的轮胎。

为了达到这一目的，已经提出许多解决方法，这些方法尤其在于通过在聚合反应结束时借助于偶联剂、星形化试剂(starring agents)或官能化剂来改进二烯烃聚合物和共聚物的性质。尤其，大部分的解决方案集中在用作为增强填料的炭黑改性的聚合物，放眼于在改性聚合物和炭黑之间获得良好的相互作用，由于白色填料(尤其硅石)的使用已被证明不合适，这归因于该组合物的一些性能偏低并因此使用这些组合物的轮胎的某些特性偏低，如低的耐磨损性。作为举例而言的现有技术的例子，参见 U.S.专利 4,677,165，它描述了官能化的活性聚合物与二苯甲酮衍生物反应以获得含有炭黑的组合物的改进性能。同样的主题，U.S.专利 4,647,625 描述了通过让活性聚合物与 N-甲基-吡咯烷酮反应使聚合物官能化的方法。专利申请 EP-A 0,590,491 和 EP-A 0,593,049 描述了含有胺官能团的弹性体，它允许在聚合物和炭黑之间有更好的相互作用。

对于生产轮胎胎面的组合物，也已经有人提出了几种有关使用硅石作为增强填料的方案。因此，专利申请 EP-A 0,299,074 和 EP-A 0,447,066 描述了包括烷氧基硅烷官能团的官能化聚合物。这些官能化聚合物在现有技术中被描述为能够有效地减少滞后现象并改进耐磨损性；因此，这些聚合物的性能使得它们不适于用在生产轮胎胎面的组合物中。

而且，这些聚合物的配方还存在一些问题，这是因为在除去聚合反应的溶剂的过程中形成大结构体(macrostructures)，导致潜在有价值的性能受到严重损坏。而且，大结构体的形成不能被很好地控制。

此外，在这种官能化反应中常常观察到偶联反应，并且，为了最大程度地减少这些反应，一般使用过量的烷氧基硅烷和/或进行强力混合。

人们对含有硅石的组合物的兴趣已经在专利申请公开 EP-A 0,501,227 中得到说明，该专利申请描述了可用硫加以硫化的橡胶组合物，它是通过二烯烃共聚物和乙烯基芳族化合物的热力学处理和使用由 EP-A 0,157,703 描述的特殊的沉淀硅石而获得的。这一组合物，代表了几种相互抵触的性能之间的优异平衡，使得能够生产出具有填充了特殊硅石的胎面的轮胎胎面。

然而，在基于硅石的组合物中，有必要使用较大量的偶联剂来确保组合物保留良好的机械强度。

这些材料具有极低的导电性，在某些特殊的环境下，它们并不总是允许所积聚的静电得以有效地接地，因此需要使用更复杂的轮胎生产方法，使用在尤其 U.S.专利 5,518,055, EP-A 0,705,722 或 EP-A 0,718,126 采取的老的解决方法，这些专利文献描述了横截轮胎胎面的导电性橡胶条的使用；或在专利申请 EP-A 0,556,890 中描述的老的解决方案，它涉及将特殊的导电性聚合物加入到构成轮胎胎面的橡胶组合物中。

最近，专利申请 WO 96/37547 描述了使用在表面上固定有硅石的炭黑作为增强填料的橡胶组合物，并且该组合物以官能化或非官能化二烯聚合物和硅烷涂敷剂和偶联剂为基础。这一组合物似乎具有相对于含有

炭黑作为增强填料的组合物而言得到了改进的滞后性能。然而，硅烷涂敷剂和偶联剂必须总是以较大的量使用。

现已惊人地发现，具有在链端的硅醇官能团或具有包括硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的二烯聚合物，或在链上由硅醇官能团改性(在官能化过程中不形成大结构体)的二烯聚合物，给予了含有在表面上固定有硅石的炭黑作为增强填料的硫化组合物在橡胶性能和尤其滞后和物理性能，这些性能与适应于炭黑的基于非官能或官能二烯聚合物的组合物的性能相比已得到改进，这些改进性能与包括偶联剂和硅石作为增强填料的基于官能化或非官能化二烯聚合物的组合物的那些性能处在同样的水平上，而且与后一种组合物比较在导电性上有明显提高。

本发明涉及可硫化的橡胶组合物，它包括至少一种官能化或改性二烯聚合物，作为增强填料的在表面上固定有硅石的炭黑，和此类组合物的其它普通组分，其特征在于，该二烯烃聚合物是包括在链端的硅醇官能团或包括具有硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的官能化二烯聚合物或在链上由硅醇官能团改性的二烯聚合物。

适合作为具有硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的是以下通式的化合物：



其中

- R_1 和 R_2 相同或不同，并表示含有 1—8 个碳原子的烷基；

- x 是 1—1500 中的整数并且优选 1—50 中的整数。

适合本发明组合物中使用的二烯聚合物被理解是通过含有 4—12 个碳原子的共轭二烯单体聚合反应获得的任何均聚物，或由一种或多种共轭二烯相互之间或与一种或多种含有 8—20 个碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚合反应获得的任何共聚物。尤其适合作为共轭二烯的是丁二烯-1,3、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C_1-C_5 烷基)-1,3-丁二烯如 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、苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,4-己二烯，等。

适合作为乙烯基芳族化合物尤其是苯乙烯, 邻-, 间-和对-甲基苯乙烯, 商品混合物"乙烯基甲苯," 对-叔丁基苯乙烯, 甲氧基苯乙烯, 乙烯基 1,3,5-三甲苯, 二乙烯基苯, 乙烯基萘, 等。

共聚物含有 99%—20%(重量)的二烯单元和 1%—80%(重量)的乙烯基芳族单元。

官能化二烯聚合物具有在其链端的硅醇官能团或具有包括硅醇端基的聚硅氧烷嵌段, 或在其链上由硅醇官能团改性, 该聚合物可具有任何微结构体(microstructure), 后者是所使用聚合条件的函数。聚合物可以是嵌段聚合物, 统计聚合物, 链段化聚合物(sequenced polymers), 微链段化聚合物(micro-sequenced polymers)等, 并在分散液或溶液中制备。对于阴离子聚合反应, 这些聚合物的微结构体可通过是否存在改性剂和/或无规化试剂和通过所使用的改性剂和/或无规化试剂的量来确定。

优选的是聚丁二烯、尤其 1,2-单元含量在 4%和 80%之间的那些, 聚异戊二烯, 丁二烯-苯乙烯共聚物并且特别是苯乙烯含量在 4—50wt%之间、尤其在 20—40wt%之间, 丁二烯部分的 1,2-键含量在 4—65%之间, 反式-1,4-键含量在 30-80wt%之间的共聚物, 丁二烯-异戊二烯共聚物、尤其异戊二烯含量在 5-90wt%之间并且玻璃化转变温度(T_g)在-40℃—-80℃之间的那些, 异戊二烯-苯乙烯共聚物、尤其是苯乙烯含量在 5—50wt%之间且 T_g 在-25℃—-50℃之间的那些。对于丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物, 合适的是苯乙烯含量在 5%—50%(重量)之间、尤其在 10%—40%(重量)之间, 异戊二烯含量在 15%—60%(重量)之间、尤其在 20%—50%(重量)之间, 丁二烯含量在 5—50%(重量)之间、尤其在 20%—40%(重量)之间, 丁二烯部分的 1,2-单元含量在 4%和 85%之间, 丁二烯部分的反式-1,4-单元含量在 6%和 80%之间, 异戊二烯部分的 1,2-加上 3,4-单元含量在 5%和 70%之间, 且异戊二烯部分的反式-1,4-单元含量在 10%和 50%之间的那些, 更一般地说, 是 T_g 在-20℃和-70℃之间的任何丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

对于聚合反应引发剂，可以使用任何已知的阴离子或非阴离子、单官能度或多官能度引发剂。然而，含有碱金属如锂或碱土金属如钡的引发剂是优选使用的。适合作为有机锂引发剂的是具有一个或多个碳-锂键的那些。代表性化合物是脂族有机锂化合物，如乙基锂，正丁基锂(n-BuLi)，异丁基锂，聚亚甲基二锂如 1,4-亚丁基二锂(1,4-dilithiobutane)，等等。氯化锂是优选的引发剂，因为得到在链端具有极性基团的聚合物，它们不携带硅醇官能团或含有硅醇端基的聚硅氧烷嵌段。氯化锂是从仲类无环或环状胺获得的，对于后一种情况，吡咯烷和六亚甲基亚胺是高度优选的；该氯化物通过与溶剂化试剂例如醚一起使用而能够溶于烃溶剂中，正如专利 FR 2,250,774 中所述。代表性的含钡化合物是例如在专利申请 FR-A 2,302,311 和 FR-A 2,273,822 中，和在附加 FR-A 2,338,953 和 FR-A 2,340,958 证书中描述的那些，这些专利的内容被引入供参考。

本身已知的是，聚合反应优选在惰性溶剂中进行，它们例如是脂族或脂环族烃，如戊烷，己烷，庚烷，异辛烷，环己烷，或芳族烃如苯，甲苯或二甲苯。

聚合反应可以在连续或非连续操作中进行。聚合反应一般在 20℃ 和 120℃ 之间、优选在约 30℃—90℃ 之间的温度下进行。可以肯定的是，还有可能在聚合反应结束时添加金属转移剂，为的是改变活性链端的反应活性。

具有在链端的硅醇官能团或具有包括硅醇端基的聚硅氧烷嵌段并在本发明中使用的官能化二烯聚合物可通过各种类似的方法获得。第一种方法描述在 Journal of Polymer Science (聚合物科学), A 部, 3 卷, pp. 93-103 (1965) 中，在于让活性二烯聚合物与有机-硅烷官能化剂反应，优选是在聚合反应器的出口处并在同样或不同温度下、优选接近于聚合反应温度，以形成在链端具有卤代硅烷官能团的二烯聚合物，然后按照手册 "Chemistry and Technology of Silicones (硅氧烷化学和技术)", Academic Press, New York, N.Y. (1968), p. 95 中所述，经受质子给体的作用，为的

是获得在链端被硅醇官能化的二烯聚合物。这两个反应的顺序早已由 Greber 和 Balciunas 描述在 Makromol. Chem. 69, pp. 193-205 (1963))中。作为能够与活性二烯聚合物反应的有机硅烷官能化剂的例子,可提及具有下式的线性二卤代硅烷:

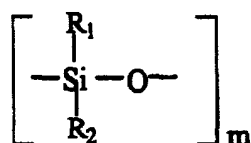


其中

- R_1 和 R_2 , 可以相同或不同, 表示含有 1—8 个碳原子的烷基,
- X 表示卤素原子, 优选氯或溴。

作为优选的二卤代硅烷,可提及二氯-二甲基硅烷,二氯二乙基硅烷,二氯二苯基硅烷,二氯苯基甲基硅烷,和二氯乙烯基甲基硅烷。

第二种方法在于让活性聚合物与环状聚硅氧烷官能化剂反应,获得具有 SiO^- 端基的聚合物,该反应是在不允许该环状硅氧烷发生聚合的介质中进行的。作为环状聚硅氧烷的例子,可提及具有下式的那些:



其中

- R_1 和 R_2 , 相同或不同, 表示含有 1—8 个碳原子的烷基,
- m 表示 3—8 中的整数,

并且作为优选的环状聚硅氧烷,可提及六甲基环三硅氧烷,三甲基三乙基环三硅氧烷,八甲基环四硅氧烷,十甲基环五硅氧烷,以及它们的混合物。具有 SiO^- 端基的聚合物然后与质子给体化合物反应形成在其链端被硅醇官能化的二烯聚合物。

第三种方法在于由分段聚合法(sequenced polymerization)制备包括含硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的嵌段共聚物。这些嵌段共聚物是通过首先按照 U.S.专利 3,483,270, U.S.专利 3,051,684, 和 J. Appl. Poly. Sci., Vol. 8, pp. 2707-2716 (1964)中所述制备活性二烯聚合物的第一嵌段,该嵌段然

后在极性介质中与环状聚-硅氧烷反应(后者以阴离子方式进行聚合反应)形成第二嵌段,为的是最终获得包括含(SiO^-)端基的聚硅氧烷嵌段的链段化嵌段共聚物,该共聚物然后与质子给体反应而形成包括在其链端有硅醇官能团的聚硅氧烷嵌段的嵌段二烯共聚物。

第四种方法在于由 2 种聚合物的接枝体制备包括含有硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的嵌段共聚物,例如,通过将二锂化(dilithiated)或二钠化(disodiated)聚硅氧烷接枝到具有(SiX)端基的二烯聚合物上,X 表示卤素原子;接枝的产物然后与质子给体反应,获得包括具有硅醇端基的聚硅氧烷嵌段的嵌段共聚物,按照例如由 Greber 和 Balciunas 在 Makromol. Chem. 79, pp. 149-160 (1964)中所描述,或由 Plumb 和 Atherton 在手册 "Block Copolymer (嵌段共聚物)", Applied Science, England (1973), p.339 中所列举的那样。

在链上由硅醇官能团改性的二烯聚合物也能够由不同的方法获得,包括例如以上所述的第一和第三种方法,通过进行聚合物链的在前金属化步骤来获得。

可以肯定的是,在由普通技术即凝聚或真空蒸发来回收官能化聚合物之前将一种或多种抗氧化剂加入到反应混合物中,如果必要,随后进行干燥,甚至通过蒸汽蒸馏溶剂,这将令现有技术中熟练人员非常惊奇,按惯例他们该预见到对于烷氧基硅烷官能化聚合物所常见的大结构体的形成。

具有在端部的硅醇官能团或具有含硅烷端基的聚硅氧烷嵌段,或在链上由硅醇官能团改性的官能化二烯聚合物尤其能够用于制备含有在表面上固定有硅石的炭黑作为增强填料的橡胶组合物。

在表面上固定有硅石的炭黑的比例是聚合物的至少 30 重量份。

表面上固定有硅石的炭黑能够与其它增强填料如炭黑或白色填料(尤其硅石)混合使用。这些填料的相对百分数能够根据现有技术中熟练人员所希望的基于组合物的性能得以折衷的要求来调节。

在炭黑表面上存在的硅石的量是 0.1—50%(重量), 优选 0.3—30%(重量)。

表面上固定有硅石的炭黑是通过不同的生产方法获得。作为一个例子, 可提及在专利 EP-A 0,711,805、日本专利申请 No. 63-63755 中描述的方法, 或由 CABOT Co.销售的 ECOBLACK CRX2000 的生产方法和在专利申请 WO 96/37547 中描述的方法。

适合在本发明中使用的硅石的例子是本领域人员已知的所有的沉淀或煅制硅石(fumed silicas), 尤其是高度分散的硅石。术语“高度分散的硅石”被理解是, 根据电子显微镜或光学显微镜对薄层的观察, 能够高度解聚或分散于聚合物模制品中的任何硅石。硅石的分散性也可由超声波解聚能力的测试来估计, 随后为了测定在解聚之后颗粒的中值直径(D50)和解聚因子(F_D), 由粒度仪中的衍射对硅石粒度来进行测量, 正如专利申请 EP-A 0,520,860(其公开内容被引入供参考)或在定期出版的 Rubber World (橡胶世界), June 1994, 20-24 页, 标题 "Dispersibility Measurements of Prec. Silicas (沉淀硅石的分散性测量)" 的文章中描述的方法。

作为此类硅石的非限制性例子, 可提及 AKZO Company 的硅石 Perkasil KS 430, Rhone-Poulenc 的硅石 Zeosil 1165 MP 和 85 MP, PPG Co. 的硅石 HI-Sil 2000, Huber Co.的硅石 Zeopol 8741 或 8745。

适合用作炭黑的是市购的或一般在轮胎中、和尤其在轮胎胎面中使用的所有炭黑。作为此类炭黑的非限制性例子, 可提及的是炭黑 N 234, N339, N326, N375, 等。

在本发明的组合物中, 硅醇-官能化或改性的二烯聚合物可以单独使用或与通常在轮胎中使用的任何其它弹性体如天然橡胶的共混物或基于天然橡胶和合成弹性体的共混物, 或与有可能偶联和/或星形化或甚至部分或完全用除硅醇官能团以外的官能团加以官能化的另一种二烯聚合物混合使用。很显然, 普通弹性体在本发明组合物中的比例越高, 则性

能的改进越少。这就是为何普通弹性体能够以 1—50 重量份/每 100 重量份硅醇-官能化或改性聚合物的量存在的原因。

除了一种或多种二烯聚合物和在表面上固定有硅石的炭黑外, 根据本发明的组合物含有通常在橡胶共混物中使用的所有或一些其它成分和添加剂, 如增塑剂, 颜料, 抗氧化剂, 抗臭氧蜡, 基于硫和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺的硫化体系, 硫化促进剂, 膨胀油, 或与弹性体偶联的试剂和/或硅石涂敷剂如烷氧基硅烷、多元醇、胺等。

本发明还涉及轮胎的胎面和减少滚动阻力的轮胎的胎面。

本发明借助于下面的实施例以非限制的方式进行说明, 这些实施例不应认为限制本发明的范围。

在实施例中, 组合物的性能被评价如下:

- 门尼粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$, 根据 ASTM 标准 D1646 测量, 在下表中称作"门尼(Mooney)"。

- 在 300%(EM 300), 100% (EM 100) 和 10% (EM 10) 下的伸长模量; 根据 ISO 37 进行测量。

- 斯考特(Scott)撕裂指数: 在 20°C 下测量 (断裂力 F_r , 单位 MPa; 断裂伸长 E_r , 以%表示)。

- 滞后损失, 在 60°C 下测量, %。所测量损失的变形是 35%。

- 肖氏 A 硬度: 根据 DIN53505 进行测量。

- 剪切动态性能

该测量作为在 $10-23^{\circ}\text{C}$ 下的变形的函数来进行。

以 MPa 表达的线性 ΔG 是在峰-峰变形率 0.15% 和 50% 之间的剪切模量的差值。

滞后是由在 23°C 和约 7% 变形率下的峰 G'' 和峰 $\tan \delta$ 的测量来表达, 根据 ASTM D-2231-71 (1977 在修正), 分别表示为 $G''_{\max 23^{\circ}\text{C}}$ 和 $\tan \delta_{\max 23^{\circ}\text{C}}$ 。

- 体积电阻率(ρ_v)是根据 ASTM D-257 以 ohm.cm 为单位测量的, 它的值是在 10^5 和 10^{10} Ω cm 之间。它将以其对基数 10 的 log 值形式表达, 表示为 Log 电阻率。

实施例 1

这一实施例的目的是将基于在链端有硅醇官能团的官能化聚合物的组合物的性能与基于同样聚合物的两种其它组合物的性能进行比较, 但其中一个没有官能化、另一个用现有技术中已知的官能化剂加以官能化, 这三种组合物含有作为增强填料的在表面上固定有硅石的炭黑。

在这一实施例的所有测试中, 二烯聚合物是具有 40% 1,2-丁二烯键, 25% 苯乙烯, 玻璃化转变温度 T_g 为 -38°C , 且门尼粘度为 60 的丁二烯-苯乙烯共聚物。

在这三种组合物中使用的丁二烯-苯乙烯共聚物是:

- 对于试验 A, 具有端部硅醇和为此借助于由六甲基环三硅氧烷 D3 组成的环状硅氧烷官能化剂加以官能化的共聚物 (SBR-A);
- 对于试验 B, 借助于双-二乙基氨基二苯甲酮(DEAB)官能化的共聚物(SBR-B), 前者使得用炭黑获得有良好滞后性能的组合物;
- 对于试验 C, 用甲醇终止的非官能化共聚物 (SBR-C)。

这些 SBR 是在连续方法中在作为聚合溶剂的甲苯中并使用丁基锂作为引发剂来合成的。因此, 对于所有的试验, 共聚物是在装有涡轮式搅拌器的 32 升有效容积的反应器中制备的, 向反应器中连续加入按照质量比 100: 10:4.3:0.3 的甲苯, 丁二烯, 苯乙烯和 THF, 和每 100 克单体 500 微摩尔的活性 n-BuLi 的溶液。计算不同溶液的流速, 要求在剧烈搅拌下有 45 分钟的平均停留时间。温度被保持恒定在 60°C 。在反应器的出口, 所测量的转化率是 88%, 且该 SBR 含有 25% (质量) 的被引入的苯乙烯和含量为 40% 的丁二烯部分的 1,2-键。

为了获得 SBR-A, 在反应器的出口, 在静态混合机入口处添加六甲基环三硅氧烷 (D3), 按 D3/活性 n-BuLi 比例 0.48 添加。在 SBR-C 的合

成中, D3 用甲醇按 MeOH/活性 n-BuLi 比例 1.5 来替换。在 SBR-B 的合成中, 按 DEAB/活性 n-BuLi 比例 1.5 添加 DEAB 来代替甲醇。

官能化率(Fn)由 $^1\text{H-NMR}$ 测定, 然后由渗透压测定法(osmometry)测量分子量。在这三种情况下, 分子量是 $175,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。每 kg 对应于官能化聚合物 SBR-A 的 $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]$ 单元的毫当量数是 4.6, 或 80%的官能化率; 每 kg 对应于官能化聚合物 SBR-B 的 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{COH}$ 单元的毫当量数是 4.7, 即 82%的官能化率。

在三种情况下, 在 5 分钟后添加 0.8 份 2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)/每 100 份弹性体 (pce)和 0.2 pce 的作为抗氧化剂的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-亚苯基二胺。聚合物是在常规的回收操作中由蒸汽蒸馏溶剂和然后在 100°C 的圆柱形器具中干燥 10 分钟来回收。

由三种共聚物 SBR-A, B 和 C, 按照本身已知的方法, 根据以下配方, 制备三种用表面上固定有硅石的炭黑增强的橡胶组合物 A1, B1 和 C1, 其中所有的份数均按照重量计:

弹性体:	100
硅石-处理的炭黑(*)	60
芳族油:	25
偶联剂(**):	1.8
氧化锌:	2.5
硬脂酸:	1.5
抗氧化剂(a):	1.9
石蜡(b):	1.5
硫:	1.1
亚磺酰胺(c):	2
二苯胍:	0.42

(*)表面上固定有硅石的炭黑是 CABOT Co.以商品名 NOIR ECOBLACK CRX2000 销售的炭黑 (% Si: 不用 HF 处理时为 2.74, 在 HF 处理之后 0.33%; 比表面积 (N2): 不用 HF 处理时为 $138.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 在 HF 处理之后为 $179.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(**)由 Degussa Co.以商品名 SI69 销售的聚硫化有机硅烷。

(a): 抗氧化剂: N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-亚苯基二胺。

(b): 石蜡: 粗晶和微晶蜡的混合物。

(c): 亚磺酰胺: N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺。

以上描述的三种共聚物用于由专利申请 EP-A 0,501,227(被引入本申请中作为参考)中描述的方法所制备的组合物中, 应该规定的是由两个步骤组成的热力学操作在这样一种情况下进行的: 它们分别持续 5 分钟和 4 分钟, 平均搅拌桨速为 45 rpm, 直至达到相同的最高出料温度 160°C, 该硫化体系在 30°C 下转移至圆筒中。

硫化是在 150°C 下进行 50 分钟。这三种组合物的性能相互之间分别以未硫化和硫化状态进行比较。

结果示于表 1 中。

表 1

组合物	A1	B1	C1
阻聚剂	D3	DEAB	MeOH
在非硫化状态下的性能			
ML ₁₊₄ (100°)	86	87.5	75.5
硫化状态下的性能			
Log 电阻率	9.38	8.14	7.98
肖氏硬度	55.9	58.8	59.7
EM10	3.33	4.15	4.14
EM100	1.50	1.56	1.56
EM300	2.43	2.32	2.32
EM300/EM100	1.62	1.49	1.49
Scott 20°C Fr	19.4	23.7	21.2
20°C Ar%	420	585	530
PH 60°C	19.7	24.4	26.1
作为变形之函数的动态性能			
$\Delta G_{\pm 23^\circ}$	0.95	2.29	2.60
$G''_{\max 23^\circ}$	0.40	0.70	0.83
$\tan \delta_{\max 23^\circ}$	0.23	0.29	0.33

应该指出的是,就硫化状态下各种性能在低($G''_{\max 23^\circ\text{C}}$; $\tan \delta_{\max 23^\circ\text{C}}$)和高($\text{PH } 60^\circ\text{C}$)变形下,基于 SBR-A (硅醇-官能化)的组合物 A1 所显示的滞后性能明显好于含有 SBR-C (用甲醇终止)组合物 C1 的滞后性能,而且与含有 SBR-C 的混合物相比不会损害任何其它性能。

组合物 A1 的性能也优于用组合物 B1 (其中 SBR-B 用 DEAB 官能化)获得的性能。

实施例 2

这一实施例的目的是,一方面,将根据本发明的橡胶组合物 A1(含有硅醇-官能化聚合物和表面上固定有硅石的炭黑)与含有被 DEAB 官能化的 SBR-B 和由炭黑组成的填料的组合物 B2,以及,另一方面,将含有 SBR-C、由硅石组成的填料和硅烷涂敷剂和偶联剂的组合物 C2 进行比较。最后两种组合物 B2 and C2 已知用炭黑和硅石获得了良好的滞后性能。

使用与实施例 1 生产组合物 C1 所述方法相同的生产方法。

这些组合物具有以下配方:

组合物 B2		组合物 C2	
弹性体:	100	弹性体:	100
炭黑 N234	60	硅石(*):	60
芳族油:	25	芳族油:	25
		偶联剂(**)	4.8
氧化锌:	3	氧化锌:	2.5
硬脂酸:	2	硬脂酸:	1.5
抗氧化剂(a):	1.9	抗氧化剂(a):	1.9
石蜡(b):	1.5	石蜡(b):	1.5
硫:	1.2	硫:	1.1
亚磺酰胺(c):	1.2	亚磺酰胺(c):	2
		二苯胍:	1.5

(*) 硅石: ZEOSIL 1165, 由 Rhone-Poulenc 销售

(**) 聚硫化有机硅烷, 由 Degussa Co. 以商品名 SI69 销售。

结果示于表 2。

表 2

组合物	A1	B2	C2
阻聚剂	D3	DEAB	MeOH
填料	硅石处理的炭黑	炭黑	硅石
在非硫化状态下的性能			
ML ₁₊₄ (100°)	86	90.0	68.5
硫化状态下的性能			
Log 电阻率	9.38	5.3	>10
肖氏硬度	55.9	60	58.4
EM10	3.33	4.44	4.16
EM100	1.50	1.51	1.37
EM300	2.43	2.02	1.53
EM300/EM100	1.62	1.34	1.12
Scott 20°C Fr	19.4	22.7	23.0
20°C Ar%	420	650	705
PH 60°C	19.7	30	26.1
作为变形之函数的动态性能			
$\Delta G_{\#23^\circ}$	0.95	4.84	1.88
$G''_{\max 23^\circ}$	0.40	1.25	0.58
$\tan \delta_{\max 23^\circ}$	0.23	0.36	0.25

应该指出的是，相对于由基于炭黑的组合物 B2 所获得的性能而言，包括炭黑 ECOBLACK CRX200 的组合物 A1(用硅醇官能化的 SBR-A)显示出约 30%数量级的非常强烈的滞后损失(在低和高变形下)下降，不会损害其它性能。

而且，应该指出的是，组合物 A1 所具有的滞后性能甚至与硅石基组合物 C2(导电性水平大幅度降低)相比仍得到改进。

实施例 3

在本实施例中比较的是分别基于 SBR-A(用 D3 官能化)、SBR-C(用甲醇终止)和 SBR-B(用 DEAB 官能化) 的三种组合物 A3, C3 和 B3, 不含偶联剂但将表面上固定有硅石的炭黑用作增强填料。

组合物 A3、C3 和 B3 是通过在实施例 1 中描述的方法来制备的并具

有以下配方：

弹性体:	100
硅石处理的炭黑(*):	60
芳族油:	25
偶联剂:	0
氧化锌:	2.5
硬脂酸:	1.5
抗氧化剂(a):	1.9
石蜡(b):	1.5
硫:	1.1
亚磺酰胺(c):	2
二苯胍:	0.42

(*) 表面上固定有硅石的炭黑是由 CABOT Co.以商品名 NOIR

ECOBLOCK CRX200 销售的炭黑(%Si: 不用 HF 处理时为 2.74, 用 HF 处理后为 0.33%; 比表面积(N_2): 不用 HF 处理时为 $138.9m^2/g$, 用 HF 处理后为 $179.6m^2/g$)。

结果示于表 3 中。

表 3

组合物	A3	B3	C3
阻聚剂	D3	DEAB	MeOH
在非硫化状态下的性能			
ML ₁₊₄ (100°)	88.2	91.5	76.5
硫化状态下的性能			
Log 电阻率	8.52	7.09	6.79
肖氏硬度	53.3	57.3	58.1
EM10	3.10	4.13	4.35
EM100	1.23	1.32	1.30
EM300	1.80	1.65	1.61
EM300/EM100	1.46	1.25	1.24
Scott 20°C Fr	21.5	21.9	20.8
20°C Ar%	575	670	685
PH 60°C	22.9	28.8	33.4
作为变形之函数的动态性能			
$\Delta G_{\pm 23^\circ\text{C}}$	1.10	3.03	3.83
$G''_{\text{max}23^\circ}$	0.45	0.78	0.97
$\tan \delta_{\text{max}23^\circ}$	0.25	0.38	0.38

应该指出的是，甚至无需使用涂敷剂和偶联剂，使用(硅醇-官能化)SBR-A 的组合物 A3 的滞后水平为低的($G''_{\text{max}23^\circ\text{C}}$; $\tan \delta_{\text{max}23^\circ\text{C}}$)和高的(PH60°C)变形，它与也含有表面上固定有硅石的炭黑作为增强剂的其它两种组合物相比仍是很低的，且不损坏任何其它性能。

而且，与基于同样聚合物但含有涂敷剂和偶联剂的实施例 2 的组合物 B2 和 C2 相比，基于 SBR-B 和 SBR-C 的组合物 B3 和 C3 的滞后特性仅有非常轻微的损害，而相反，组合物 A3 的滞后性能几乎与含有涂敷剂和偶联剂的组合物 A1 的滞后性能同样的好。

还应该强调的是，与组合物 A1 相比，组合物 A3 的机械内聚力(EM300)、强度和断裂伸长等其它性能没有降低，在导电性上也没有降低。

实施例 4

这一实施例的目的是将分别基于甲醇终止的 SBR 和硅醇官能化 SBR

的实施例 1 的组合物 A1 和 C1 与具有同样配方但使用不同 SBR 的组合物 F1 进行比较。

这一 SBR-F 是按照实施例 1 中同样的连续方法合成的，其中环己烷作为聚合溶剂和六亚甲基亚胺锂(HMIMLi)作为引发剂。它借助于六甲基环三硅氧烷(D3)加以官能化，制备组合物 F1 的方法等同于组合物 A1 和 C1 的制备是使用的方法。

结果示于表 4 中。

表 4

组合物	A1	C1	F1
催化剂	BuLi	BuLi	HMIMLi
阻聚剂	D3	MeOH	D3
在非硫化状态下的性能			
ML ₁₊₄ (100°)	86	75.5	120
硫化状态下的性能			
Log 电阻率	9.38	7.98	10
肖氏硬度	55.9	59.7	58.1
EM10	3.33	4.14	3.71
EM100	1.50	1.56	1.72
EM300	2.43	2.32	2.70
EM300/EM100	1.62	1.49	1.57
Scott 20°C Fr	19.4	21.2	19.6
20°C Ar%	420	530	415
PH 60°C	19.7	26.1	18.0
作为变形之函数的动态性能			
ΔG_{23°	0.95	2.60	0.93
$G''_{\max 23^\circ}$	0.40	0.83	0.39
$\tan \delta_{\max 23^\circ}$	0.23	0.33	0.21

鉴于硫化状态的性能，应该指出的是，使用硅醇官能化 SBR-A 但所用催化剂不同于组合物 A1 所用催化剂的组合物 F1 在低和高变形下具有与基于甲醇终止的 SBR-C 的组合物 C1 的滞后性能相比得到改进的滞后性能，如果不好于用组合物 A1 所获得的性能的话，也是良好的。

因此,似乎清楚的是,通过在由表面上固定有硅石的炭黑组成的增强填料的存在下使用硅醇官能化聚合物所获得的、在没有损害其它性能的前提下在滞后性能上的改进是与催化剂的选择无关的。

实施例 5

本发明的目的是将根据本发明的组合物 G5 与基于商品 SBR 的两种其它组合物 H5 和 I5 比较。

组合物 G5、H5 和 I5 是通过非连续方法合成的并且是分别基于下面的 SBR:

-SBR-G 是在非连续操作中在环己烷中合成的并根据下面所述的方法借助于 D3 加以官能化;

-T0589, 由日本合成橡胶公司制造, 是通过与硅石反应进行专门改性并具有以下特性的聚合物: $T_g = -32^\circ\text{C}$, %1,2=41%, %sty=33%, $ML_{1+4}(100^\circ) = 45$;

-NS116, 由 NIPPON ZEON Co.制造, 是通过与炭黑反应进行专门改性并具有以下特性的聚合物: $T_g = -25^\circ\text{C}$, %1,2=60%, %sty=21%, $ML_{1+4}(100^\circ) = 50$ 。

SBR-G 是按以下方法以非连续操作来合成的:

向装有 4.6 升脱气环己烷的 10 升容量反应器中注入 211g 苯乙烯, 429g 丁二烯和 2000ppm THF。杂质用 n-BuLi 中和, 然后添加 0.0033mol 正丁基锂以及 0.001mol 的叔丁基化钠用作无规化试剂, 并且在 55°C 下进行聚合反应。

在 90%转化率下, 将 0.0011mol 的六甲基环三硅氧烷(D3)注入反应器中。聚合物溶液在 55°C 下搅拌 15 分钟。聚合物通过添加 0.80pce 的 2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基甲基苯酚)和 0.20pce 的 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-亚苯基二胺来使之具有抗氧化性, 然后通过蒸汽蒸馏回收以及在 100°C 下的圆柱形器具中干燥。

门尼粘度($ML_{1+4} 100^\circ\text{C}$)是 46, 所引入苯乙烯的质量百分数(%sty), 由

^1H -NMR 测定, 是 33%, 和丁二烯部分的乙烯基链的比例(%1,2)是 41%。

NMR 测量得到 $[-\text{Si}(\text{CH}_2)_2]-\text{OH}$ 官能化率为 4mEq./kg, 考虑由渗透压法测得的分子量(175,000g/mol), 对应于约 70%的 $[\text{SiOH}]$ 官能化率。

三种组合物 G5, H5 和 I5 具有与在基于表面上固定有硅石的炭黑 ECOBLACK CRX2000 的实施例 1 中指定的相同的配方, 并且, 制备这些组合物的方法也等同于对于实施例 1 的组合物 A1 所使用的方法。

结果示于表 5 中。

表 5

组合物	G5	H5	I5
SBR	SBR-G	T0589	NS116
在非硫化状态下的性能			
$\text{ML}_{1+4}(100^\circ)$	109	56	48
硫化状态下的性能			
Log 电阻率	10	7.84	7.48
肖氏硬度	56.8	58.6	59.8
EM10	3.58	4.39	4.47
EM100	1.71	1.72	1.70
EM300	2.98	2.60	2.49
EM300/EM100	1.74	1.51	1.46
Scott 20°C Fr	22.6	23.3	20.8
20°C Ar%	445	535	515
PH 60°C	17.5	29.0	29.1
作为变形之函数的动态性能			
$\Delta G_{\pm 23^\circ}$	1.03	2.47	2.60
$G''_{\max 23^\circ}$	0.526	0.0951	0.977
$\tan \delta_{\max 23^\circ}$	0.266	0.341	0.364

鉴于硫化状态下的性能, 应该指出的是仅仅基于根据本发明的 SBR-G 的组合物 G5 使得有可能获得非常低的滞后性以及非常高的增强性能。

因此似乎表明, 当在基于硅石处理炭黑(在这种情况下为 ECOBLACK CRX2000)的组合物中使用时, 适应于炭黑的任何官能化聚

合物的使用不可能在滞后性能和物理性能上获得改进，也不是通过将专门为硅石所官能化的任何聚合物调换成包括作为增强填料的硅石处理炭黑的组合物而改进的性能。