

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08L 9/00

C08K 3/36



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96113102.0

[43]公开日 1997 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 1148607A

[22]申请日 96.9.17

[30]优先权

[32]95.9.23 [33]DE[31]19535394.3

[32]95.11.29[33]DE[31]19544469.8

[71]申请人 底古萨股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 U·戈尔 H·兰比兹

W·沃尔夫

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备可硫化橡胶混合物的方法和制得的
混合物

[57]摘要

本发明提供了一种生产含有二氧化硅和有机硅
化合物的可硫化橡胶的方法以及这些橡胶混合物。

权 利 要 求 书

1. 可用硫磺化的橡胶混合物, 除传统的辅助剂外还含有

- a) 10 - 100 份沉淀二氧化硅,
- b) 0 - 100 份橡胶碳黑, 在每一情况下都按 100 份共聚物计,
- c) 共聚物,

共聚物由溶液聚合法制备的含有芳族乙烯基组分的共轭二烯组成, 其苯乙烯含量为 10 - 40 %, 乙烯基含量为 20 - 80 % (优选 40 - 60 %), 玻璃化转变温度为 0 ~ - 60 °C, 或者由这些共聚物与其他二烯橡胶的掺混物组成, 这些二烯橡胶构成至多 60 - 100 份掺混物, 以及 d) 按 100 份二氧化硅计, 1 - 20 份 (优选 5 - 10 份) 通式 (I) 的有机硅烷化合物



式中, R 为有 1 - 8 个碳原子的支链的或直链的烷基, 优选 1 - 4 个碳原子。

2. 根据权利要求 1 的橡胶混合物, 其特征在于, 它们含有聚异戊二烯、天然橡胶和/或顺 1, 4 - 丁二烯含量大于 90 % 的聚丁二烯作为二烯橡胶。

3. 根据权利要求 1 和 2 的橡胶混合物, 其特征在于, 它们含有比表面积为 100 - 250 m²/g, CTAB 表面积为 100 - 250 m²/g 和 DBP 数为 150 - 300 ml/100g 的二氧化硅, 按 100 份聚合物计, 其量为 10 - 100 份, 优选 40 - 80 份粉末或低粉尘形式。

4. 根据权利要求 1 - 3 的橡胶混合物, 其特征在于, 它们含有在加入到橡胶混合物中以前, 先与式 (I) 的有机硅烷混合或反应的二氧化硅。

5. 根据权利要求 1 - 3 的橡胶混合物, 其特征在于, 它们含有由有机硅烷 (式 (I) 的) 和碳黑组成的任选颗粒混合物。

6. 一种生产权利要求 1 - 5 的橡胶混合物的方法, 其特征在于, 将橡胶组分、有机硅烷化合物、二氧化硅和任选的碳黑以及任选的增塑剂一起在 120 - 200 °C 下, 在捏合机 (任选 Banbury 密封式混合器) 中捏合 3 - 10 min, 然后加入硫化剂如促进剂和硫或另外的硫化辅助剂, 在

Banbury 密封式混合器中或在混合辊上，在适合的温度下再混合 5 - 30min，然后将成品橡胶混合物拉制成橡胶片材或条材。

7.权利要求 1 - 5 的橡胶混合物用于生产模塑制品和生产低磨损轮胎结构组分的应用。

8.根据权利要求 7 的模塑制品和低磨损轮胎结构组分，其特征在于，除传统的辅助剂外，它们还含有

- a) 10 - 100 份沉淀二氧化硅，
- b) 0 - 100 份橡胶碳黑，在每一情况下都按 100 份共聚物计，
- c) 共聚物，它由溶液聚合法制备的含芳族乙烯基组分的共轭二烯，其苯乙烯含量为 10 - 40 %，乙烯基含量为 20 - 80 %，优选 40 - 60 %，玻璃化转变温度为 0~ - 60 ℃，或者这些共聚物与其他二烯橡胶的掺混物，这些二烯橡胶含量构成至多为 60 - 100 份掺混物。

说明书

制备可硫化橡胶混合物的方法和制得的混合物

本发明涉及一种生产可硫化橡胶混合物的方法以及如此生产的混合物。

随着环境意识的增强，目前有关影响燃料消耗的经济性和降低污染物的排放日益受到优选考虑。对于轮胎的制造商来说，这就意味着需要开发有很低的滚动阻力与极好的湿防滑性和良好耐磨性相结合的轮胎。

在许多文献和专利中，提出许多降低轮胎的滚动阻力，从而减少燃料消耗的建议。在这方面，可提到的是减少混合物中碳黑的含量以及使用特种碳黑（US4866131、US4894420）。但是，所提出的解决方法中没有一个能使低的滚动阻力与同样重要的轮胎性能如湿防滑性和耐磨性之间达到令人满意的平衡。

在橡胶混合物中，仅使用高活性二氧化硅填充剂与有机硅烷双（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷（TESPT）组合大部分代替碳黑在这里看来是一条可能生产有明显低的滚动阻力，同时又保持或者甚至提高上述其他两项轮胎性能的一条途径。

在 1986 年 ACS 会议（纽约）期间，S.Wolff [S.Wolff, 129th Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, New York, April 8-11, 1986 和 S. Wolff, Third Annual Meeting and Conference of Tire Science and Technology, The Tire Society, Akron Ohio/USA, March 28-29, 1984] 指出，用二氧化硅与 TESPT 组合与使用碳黑填充的标准混合物相比，使客车中基于乳液苯乙烯-丁二烯橡胶（E-SBR）的轮胎胎面的滚动阻力显著下降，而湿防滑性和耐磨性基本上保持不变。

就所有这三种性能来说，通过以下方法可使这一体系达到进一步的优化，使用溶液聚合法（EP0447966A1）制备的特殊苯乙烯-丁二烯聚合物与其他聚合物特别是聚丁二烯部分掺混，以及另外还使用新型的二氧化硅（US 5227425）以及使用特别适合这一应用的 3-4 种不同起始

聚合物的聚合物掺混物 (EP0620250 A1) 。

所有这些文献和专利的特征在于, 为了达到低的滚动阻力, 同时又保持或甚至提高湿防滑性和耐磨性, 传统使用的大部分或全部碳黑填充剂被高活性二氧化硅代替。在所有情况下, 有机硅烷双 (三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫烷 (TESPT) 都用作二氧化硅和聚合物之间的偶联剂, 以便达到目前所需的轮胎性能。

本发明提供了可用硫磺化的橡胶混合物, 它们除含有传统的辅助物质外还含有

- a) 10 - 100 份沉淀二氧化硅,
- b) 0 - 100 份橡胶碳黑, 在每一情况下都按 100 份共聚物计,
- c) 共聚物,

该共聚物由含有芳族乙烯基组分的共轭二烯组成, 由溶液聚合法制备, 苯乙烯含量为 10 - 40 %, 乙烯基含量为 20 - 80 % (优选 40 - 60 %), 玻璃化转变温度 0 到 - 60 ℃; 或者由这些共聚物与其他二烯橡胶的掺混物组成, 这些二烯橡胶的含量至多为 60 - 100 份掺混物,

d) 按 100 份二氧化硅计, 1 - 20 份 (优选 5 - 10 份) 通式 (I) 的有机硅烷化合物



式中, R 为有 1 - 8 个碳原子的支链或直链烷基, 优选 1 - 4 个碳原子。

优选使用 BET 表面积 (ISO5794/1D) 为 100 - 250m²/g 的沉淀二氧化硅, 特别是当它们的 CTAB 表面积 (STM D3765 - 92) 为 100 - 250m²/g 和 DBP 数为 150 - 300ml/100g (STM D1208) 时。

二氧化硅以粉末形式和小球或颗粒形式加入。这些二氧化硅是已知类型的, 以及如在 DE - OS4427137 描述的新开发的。

根据本发明, 各种添加剂如与上述二氧化硅和硅酸盐不同的无机填充剂可加到橡胶混合物中, 条件是所用的数量不干扰本发明的目的。其他无机填充剂的例子是碳黑如 SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、FT 和 MT。如果使用碳黑, 二氧化硅与碳黑的重量比至少为 2:1。填充剂的总量不超过 120 份/100 份聚合物。

根据本发明由橡胶混合物生产硫化橡胶要求用下述方法简便制备生

橡胶混合物，随后将生橡胶混合物按要求成型，接着按用于传统橡胶混合物的相同方法进行硫化。

为了生产本发明的硫化橡胶，除上述橡胶组分、有机硅烷化合物和无定形二氧化硅外，还要根据硫化橡胶打算的应用场合和对硫化橡胶的要求，仔细选择增塑剂的性质和数量，构成硫化体系的化合物的性质和数量（如硫化剂、硫化活化剂（ ZnO 、硬脂酸）、硫化促进剂和其他硫化辅助剂）、以及硫化橡胶的生产方法。传统用于橡胶的石油基增塑剂可用作上述增塑剂。

如下面所列的含硫化合物用作生产本发明硫化橡胶的硫化剂。这些含硫化合物例如包括硫、二硫化吗啉、二硫化烷基酚、二硫化四甲基秋兰姆和二甲基二硫代氨基甲酸硒。其中，优选使用硫。按 100 份重共聚物或共与聚合物的混合物计，上述含硫化合物的用量为 0.1 - 4 份重，优选 0.5 - 3 份重。如果在生产本发明的硫化橡胶中，含硫化合物用作硫化剂，那么优选还使用硫化促进剂。使用的硫化促进剂如包括噻唑化合物，如 N - 环己基 - 2 - 苯并噻唑亚磺酰胺、N, N - 二异丙基 - 2 - 苯并噻唑亚磺酰胺、2 - 巯基苯并噻唑和二硫化二苯并噻唑；胍化合物，如二苯基胍、三苯基胍、二邻甲苯基胍；咪唑啉化合物，如 2 - 巯基咪唑啉；硫脲化合物，如二乙基硫脲、二丁基硫脲、三甲基硫脲和二邻甲苯基硫脲；秋兰姆化合物，如一硫化四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、四硫化五亚甲基秋兰姆；二硫代氨基甲酸盐化合物，如二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二正丁基二硫代氨基甲酸锌、乙基苯基二硫代氨基甲酸锌、丁基苯基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸硒和二甲基二硫代氨基甲酸碲；黄原酸盐化合物，如二丁基黄原酸锌。

按 100 份重共聚物或其与其他聚合物的混合物计，所述的硫化促进剂的用量为 1 - 20 份（重），优选 0.5 - 10 份（重）。

在加到所要求的橡胶混合物（如 US - PS5116886（EP - B - 0442143）中公开的）中以前，有机硅烷和二氧化硅优选先混合或者甚至相互反应。

用式 (I) 的有机硅烷事先使所有使用的二氧化硅改性不是完全必要的。事先使一部分二氧化硅改性并加入其余未预先改性的二氧化硅也是可能的。

如果碳黑用作另一种填充剂来制备橡胶混合物, 在另一方案中, 有可能完全或部分为碳黑/有机硅烷混合物加入式 (I) 的有机硅烷。这优选使用含有 30 - 60 % (重) 有机硅烷和 70 - 40 % (重) 碳黑的颗粒形式。类似颗粒材料的生产在 DE - PS2747277 (US - PS4128438) 中公开, 在这里可按相应的方式进行。

根据下述方法制法备生橡胶混合物。将上述橡胶组分、有机硅烷化合物、无定形二氧化硅和碳黑 (任选的), 以及任选的增塑剂一起在捏合机 (如 Banbury 密封式混合器) 中, 在约 120 至 200 °C 下捏合 3 - 10min ; 然后加入硫化剂 (如促进剂和硫) 或其他硫化辅助剂, 在适合的温度下, 在 Banbury 密封式混合器中或混合辊上继续混合 5 - 30min , 然后将成品橡胶混合物拉制成橡胶片材或带材。

在本发明的混合物制得的硫化橡胶上进行的标准橡胶试验表明, 在用溶液聚合法生产的苯乙烯-丁二烯橡胶中, 通过 3 - 氟硫基丙基三烷氧基硅烷作为有机硅烷与二氧化硅一起使用, 与使用 TESPT (其他数值大致相同) 相比, 可得到好得多的耐磨性。

这些硫化橡胶用于生产模塑制品和轮胎的结构组分。

以下实施例清楚说明式 (I) 的有机硅烷用于权利要求 1 的聚合物体系或与权利要求 2 的二氧化硅组合使用时优于标准的硅烷 TESPT 。

评价使用的标准试验方法

	试验方法	单位
拉伸强度	DIN53 504	MPa
模量 300 %	DIN53 504	MPa
断裂强度	DIN53 504	%
肖尔硬度	DIN53 505	—
冲击回弹性	DIN53 512	%
DIN 磨损	DIN53 516	mm ³
MTS 试验	DIN53 515	

以下名称和缩写用于应用实施例：

- Buna VSL 1950 S25** 由 Bayer AG 公司得到的油填充 L-SBR，其乙烯基含量为 50 %，苯乙烯含量为 25 %；玻璃化转变温度为 -25°C 。
- Buan VSL 1955 S25** 由 Bayer AG 公司得到的油填充 L-SBR，其乙烯基含量为 55 %，苯乙烯含量为 25 %；玻璃化转变温度为 -20°C 。
- Buna CB 24** 丁二烯橡胶，顺 1，4 - 丁二烯含量至少为 96 %。
- Naftolen ZD** 由 Chemetal 公司得到的芳族油。
- Protector G35** 由 Fuller 公司得到的抗臭氧剂。
- Vulkanox 4020** 由 Bayer AG 公司得到的抗氧化剂。
- Vulkacit D** 由 Bayer AG 公司得到的二苯基胍。
- Vulkacit CZ** 由 Bayer AG 公司得到的苯并噻唑基 - 2 - 环己基亚磺酰胺。
- Ultrasil VN3 GR** N_2 吸附表面积为 $175\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB 表面积为约 $170\text{m}^2/\text{g}$ 和 DBP 数为 $220\text{ml}/100\text{g}$ (Degussa AG) 的沉淀二氧化硅。
- Ultrasil 3370 GR** DEP4427137.9 的沉淀二氧化硅，其 N 吸附表面积为 $170\text{m}^2/\text{g}$ ，CTAB 表面积为 $165\text{m}^2/\text{g}$ ，DBP 数为 $250\text{ml}/100\text{g}$ (Degussa AG)。
- Si 69** 由 Degussa AG 公司得到的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷，有机硅烷。
- Si 264** 由 Degussa AG 公司得到的 3 - 氟硫基丙基三乙氧基硅烷，有机硅烷。

实施例 1

在客车轮胎外胎面中 Si 264 与 Si 69 的比较，Ultrasil VN3 GR 作为填充剂

	1	2
配方		
Buna VSL 1950 S 25	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil VN 3 GR	80	80
Si 69	6.4	-
Si 264	-	6.4
ZnO RS	3	3
Stearic acid	2	2
Naftolen ZD	10	10
Protector G 35	1	1
Vulkanox 4020	1.5	1.5
Vulkacit D	2	2
Vulkacit CZ	1.7	2
Sulphur	1.4	1.7
流变仪 :		
$t_{10\%}$ [min]	5.9	3.9
$t_{90\%}$ [min]	30.0	16.8
$t_{95\%}$ [min]	57.8	47.5
$t_{90\%} - t_{10\%}$ [min]	24.2	12.9
硫化橡胶数据		
165°C/ $t_{95\%}$		
拉伸强度 [MPa]	14.1	13.7
模量 300% [MPa]	10.0	9.3
肖氏硬度 A	74	75
磨损 [mm ³]	97	69
粘弹数据		
(DIN53513)		
$\tan \delta$ 0°C	0.437	0.424
$\tan \delta$ 60°C	0.164	0.172

Si 264 与 Ultrasil VN3 GR 组合与 Si69 相比表明, 在硫化橡胶的其他性能大致相同的场合下, 耐磨性明显提高。在流变试验中, Si264 的优点在于更快的完全硫化。

实施例 2

在客车的轮胎胎面中 Si264 与 Si69 的比较, Ultrasil 3370 GR 用作填充剂

	1	2
配方		
Buna VSL 1955 S 25	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 3370 GR	80	80
Si 69	6.4	-
Si 264	-	6.4
ZnO RS	3	3
Stearic acid	2	2
Naftolen ZD	14	14
Protector G 35	1	1
Vulkanox 4020	1.5	1.5
Vulkacit D	2	2
Vulkacit CZ	1.7	2
Sulphur	1.4	1.7
硫化橡胶的数据 165°C/t _{95%}		
拉伸强度 [MPa]	14.6	14.1
模量 300% [MPa]	7.7	7.4
断裂强度 [%]	470	460
抗冲击性 [%]	33	34
肖氏硬度 A	66	67
磨损 [mm ³]	111	75
粘弹性数据 (DIN53513)		
E' 0°C [MPa]	26.6	31.2
E'' 0°C [MPa]	12.2	13.3
tan δ 0°C	0.437	0.427
E' 60°C [MPa]	9.7	10.3
E'' 60°C [MPa]	1.1	1.3
tan δ 60°C	0.116	0.123

与 Ultrasil 3370 GR/Si 69 组合相比， Ultrasil 3370 GR/Si 264 组合在耐磨性方面有明显的优点。