

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08C 19/44

C08K 3/36

B60C 1/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95108911.0

[45]授权公告日 2002 年 6 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1086392C

[22]申请日 1995.7.14
[21]申请号 95108911.0
[30]优先权
[32]1994.7.15 [33]FR [31]94/08886
[73]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·拉宝兹
审查员 郭 俭

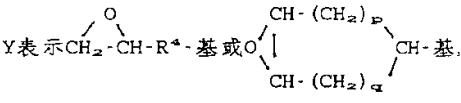
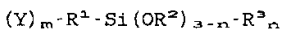
[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 林晓红

权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 硫磺硫化型橡胶组合物及其用途

[57]摘要

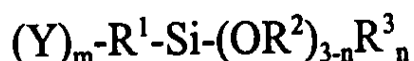
一种在硫化状态具有改进的滞后现象的硫磺硫化型橡胶组合物,它含有作为增强填料的硅石和由以下通式的试剂偶合和/或星形螯合的聚合物: $(Y)_m - R^1 - Si(OR^2)_{3-n} - R^3_n$ 其中 Y 表示基或基, R^1 为 C1 - 10 的烷基,环烷基,或芳基, R^2 为 C1 - 12 的烷基,芳基,环烷基,烷芳基,或芳烷基, R^3 为 C1 - 12 的烷基,芳基或烷芳基, R^4 为 C1 - 6 的烃基且烃链中可含氧原子, $n=0$ 或 1, $m=1$ 或 2, p 和 $q=0,1,2,3$ 或 4, 且 $2 \leq p+q \leq 5$ 。



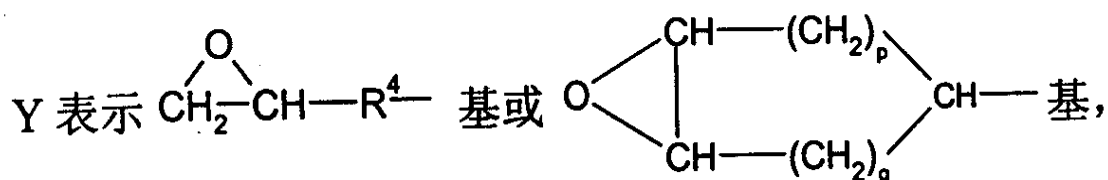
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种具有硅石增强填料的硫磺硫化型橡胶组合物，具有偶合的和/或星形螯合的二烯聚合物基体，其特征在于它含有作为增强填料的硅石以及该二烯聚合物是用以下通式的偶合剂和/或星形螯合剂偶合和/或星形螯合了 30%至 100%链段的偶合的和/或星形螯合的聚合物，该通式为



在该通式中，



R^1 表示一个具有 1 至 10 个碳原子的烷基，环烷基，或芳基，

R^2 表示一个具有 1 至 12 个碳原子的烷基，芳基，环烷基，烷芳基，或芳烷基，

R^3 表示一个具有 1 至 12 个碳原子的烷基，芳基，或烷芳基，

R^4 表示一个具有 1 至 6 个碳原子的烃基并且在该烃链中可以含有一个或多个氧原子，

n 是选自 0 和 1 的整数，

m 是选自 1 和 2 的整数，

p 和 q 都是选自 0, 1, 2, 3 和 4 的整数， p 与 q 之和必须表示一个在 2 至 5 的范围内的整数，该范围包括 2 和 5 在内。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，偶合剂和/或星形螯合剂选自 3-环氧丙烷丙基三甲氧基硅烷和 2-(3,

4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷。

3. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 该硅石是 BET 表面积小于或等于 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 的沉淀硅石, 且其 CTAB 比表面积小于或等于 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

4. 根据权利要求 3 的组合物, 其特征在于, 所述的硅石是粉末状、微珠状、球状或颗粒状的高度可分散的硅石。

5. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 该偶合和/或星形螯合的二烯聚合物选自由聚丁二烯以及丁二烯-苯乙烯或丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物组成的一组聚合物。

6. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 它含有 1 至 70 重量份的至少一种其它二烯弹性体, 该弹性体选自由天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯-苯乙烯, 和丁二烯-苯乙烯-异戊二烯组成的一组。

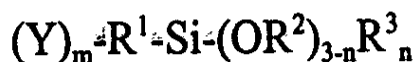
7. 根据权利要求 6 的组合物, 其特征在于, 所述的二烯弹性体是一偶合的和/或星形螯合的和/或官能化的弹性体。

8. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 它进一步包括炭黑。

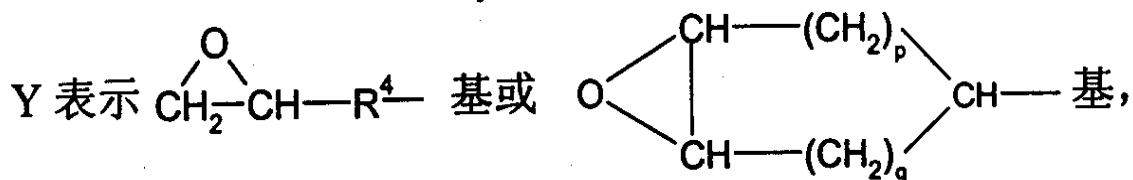
9. 根据权利要求 8 的组合物, 其特征在于, 炭黑的量小于或等于所存在的硅石的量的 200% (重量)。

10. 一种以偶合的和/或星形螯合的二烯聚合物为基体的轮胎外胎面, 其特征在于, 它含有 10 至 100 重量份的组合物, 该组合物含有作为增强填料的硅石和偶合的和/或星形螯合的聚合物, 该聚合物是用以下通式的偶合剂和/或星形螯合剂偶合和/或星形螯合了 30%至 100%链段的偶合的和/或星形螯合

的聚合物，该通式为



其中



R^1 表示一个具有 1 至 10 个碳原子的烷基，环烷基，或芳基，

R^2 表示一个具有 1 至 12 个碳原子的烷基，芳基，环烷基，烷芳基，或芳烷基，

R^3 表示一个具有 1 至 12 个碳原子的烷基，芳基或烷芳基，

R^4 表示一个具有 1 至 6 个碳原子的烃基，并且在该烃链中可以含有一个或多个氧原子，

n 是选自 0 和 1 的整数，

m 是选自 1 和 2 的整数，

p 和 q 都是选自 0, 1, 2, 3 和 4 的整数， p 与 q 之和必须表示一个在 2 至 5 的范围内的整数，该范围包括 2 和 5 在内。

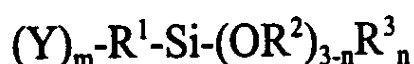
11. 根据权利要求 10 的外胎面，其特征在于，偶合剂和/或星形螯合剂选自 3-环氧丙烷丙基三甲氧基硅烷和 2-(3, 4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷。

12. 根据权利要求 10 的外胎面，其特征在于，所述的硅石是一种沉淀硅石，其 BET 表面积小于或等于 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ ，CTAB 比表面积小于或等于 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

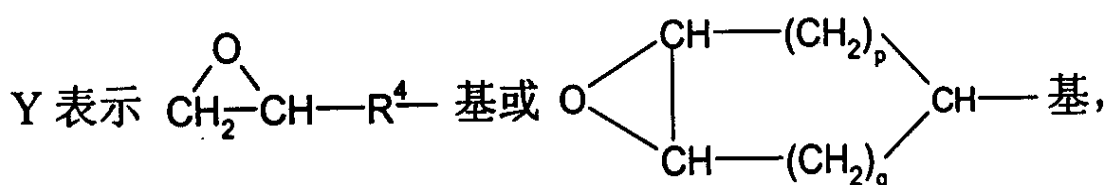
13. 根据权利要求 12 的外胎面，其特征在于，所述的沉淀硅石是可高度分散的。

14. 根据权利要求 12 的外胎面, 其特征在于, 所述的官能化的二烯聚合物选自由聚丁二烯和丁二烯-苯乙烯或丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物组成的组。

15. 一种具有降低了滚动阻力的轮胎, 其特征在于, 它具有一种外胎面, 该外胎面含 10 至 100 重量份的组合物, 而该组合物包含作为增强填料的硅石以及由以下通式的试剂偶合和/或星形螯合的聚合物:



其中



R^1 表示一个具有 1 至 10 个碳原子的烷基, 环烷基, 或芳基,

R^2 表示一个具有 1 至 12 个碳原子的烷基, 芳基, 环烷基, 烷芳基, 或芳烷基,

R^3 表示一个具有 1 至 12 个碳原子的烷基, 芳基, 或烷芳基,

R^4 表示一个具有 1 至 6 个碳原子的烃基并且在该烃链中可以含有一个或多个氧原子,

n 是选自 0 和 1 的整数,

m 是选自 1 和 2 的整数,

p 和 q 都是选自 0, 1, 2, 3 和 4 的整数, p 与 q 之和必须表示一个在 2 至 5 的范围内的整数, 该范围包括 2 和 5 在内。

硫磺硫化型橡胶组合物及其用途

本发明涉及一种橡胶组合物，它含有二氧化硅作为增强填料，以偶合的和/或星形螯合 (s t a r r e d) 的二烯聚合物的基体，该组合物可用于制造轮胎。

由于节约燃料和保护环境的必要性已成为重点，因此需要生产具有良好机械性能以及尽可能小滞后现象的聚合物，以便以橡胶组合物的形式使用它们，用于各种半成品的生产，这些半成品涉及轮胎的结构，例如，底层、压延或侧壁橡胶或外胎面从而得到具有改进的性能，尤其是降低了滚动阻力的轮胎。

为了实现此目的，人们已提出了许多解决方法。这些方法尤其包括，特别是改进二烯聚合物和共聚物的特性，这是在聚合时通过偶合剂或用星形螯合剂 (s t a r r i n g a g e n t s) 或官能试剂来进行的。所有这些方法基本上都集中到使用以碳黑作为增强填料进行改性的聚合物以便在改性聚合物和碳黑之间获得良好的相互作用，因为已经证明使用白色增强填料，尤其是二氧化硅是不适宜的，这是由于这种组合物的某些性能水平低，从而使得使用这些组合物的轮胎的某些性能水平也低。此外，使用二氧化硅在加工中出现困难，这是由于二氧化硅/二氧化硅的相互作用，它使二氧化硅在混合前的原始状态、甚至在混合后都产生附聚作用从而提高了橡胶组合物的稠度，总之使其加工比碳黑的加工更困难。作为此先有技术的说明例，我们可以引用美国

专利3 1 3 5 7 1 6，它叙述了活性二烯聚合物在其链端与多官能有机偶合剂的反应，从而得到具有改进性能的聚合物；作为活性二烯聚合物的偶合或接枝剂，美国专利3 2 8 1 3 8 3 叙述了聚环氧化合物、聚异氰酸酯、聚酰亚胺、聚醛、聚酮、聚酐、聚酯和多卤化物，包括硅的多卤化组合物；美国专利3 2 4 4 6 4 4 叙述了四烷氧硅烷作为二烯聚合物的偶合剂和/或用星形螯合剂；法国专利6 9 2 4 4 4 4 叙述了含有 $-O-C(O)-O-$ 基或 $-O-C(O)-R-C(O)-O-$ 基的星形螯合试剂组合物，这导致二烯聚合物具有改进的加工性能以及硫化状态的性能。美国专利4 1 8 5 0 4 2 叙述了由含有环氧基的硅化合物偶合的或星形螯合的二烯聚合物，该偶合剂和/或用星形螯合剂的用量为每摩尔具有弹性体和热塑性能的活性聚合物或共聚物0.05至4摩尔。这些对所填充的混合物没有参考作用，而且无法使本领域的技术人员相信这种聚合物对于含二氧化硅作为增强填料的组合物有益。

在弹性体组合物中使用二氧化硅作为增强填料的兴趣已存在很长时间了，然而二氧化硅作为增强填料的应用仍很受限制，这是由于以上所述的缺陷所致，而这尽管是为补偿此组合物所呈现的性能的不足所做的努力。因此，已建议使用官能化的二烯聚合物代替非官能化的聚合物。作为现有技术的例子，可参见欧洲专利申请EP 0 2 9 9 0 7 4 的叙述，其中描述一种二氧化硅填充的二烯橡胶，它具有一个用带不能水解的烷氧基的硅烷官能化的二烯聚合物基体。欧洲专利申请EP 0 4 4 7 0 6 6 叙述了一种含有由卤化的硅烷化合物官能化的二烯聚合物的二氧化硅填充的组合物。尽管使用这种官能

化的聚合物已使性能得到改进，然而现有技术所述的这些二氧化硅组合物尚未证明可用于形成轮胎的外胎面，因为其所呈现的性能尽管已得到改善，还是仍然不足以达到所需要的水平。随着欧洲专利申请EP 0 5 0 1 2 2 7 的公开，人们对二氧化硅增强的组合物的关注近期又被重新唤起，该专利申请揭示一种硫磺硫化型 (sulfur-vulcanizable) 橡胶组合物，它是通过热机械加工共轭二烯共聚物和一芳族乙烯基化合物而得到的，该化合物是100重量份弹性体与30至150重量份的特殊沉淀氧化硅经溶液聚合而制备的。该特殊的沉淀氧化硅是由欧洲专利申请EP 0 1 5 7 7 0 3 中的方法所得到的。

申请人意外地发现用一种环氧化的烷氧硅烷化合物的偶合剂或星形螯合剂 (starring agent) 偶合和/或星形螯合 (starred) 的二烯聚合物可以降低一种弹性体组合物的滞后变形、此外还可改善其它性能，该组合物具有所说的偶合和/或星形螯合的聚合物基体并含有作为增强填料的二氧化硅。

本发明的一个目的是提供一种橡胶组合物，它具有偶合的和/或星形螯合的聚合物的基体并具有改善的滞后性能。

本发明还涉及可用于制造轮胎，尤其是外胎面，以及具有降低了滚动阻力的轮胎的半成品的组分。本发明涉及一种硫磺硫化型橡胶组合物，它含有一种二烯聚合物的基体，其特征在于它含有作为增强填料的二氧化硅，二烯聚合物是用一种偶合剂和/或星形螯合剂偶合和/或星形螯合了30%至100%链段的偶合的和/或星形螯合的聚合物，偶合剂和/或星形螯合剂的通式I为：



其中



R¹ 表示具有1 至1 0 个碳原子的烷基, 环烷基或芳基,

R² 表示具有1 至1 2 个碳原子的烷基、芳基、环烷基、烷芳基或芳烷基,

R³ 表示具有1 至1 2 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基,

R⁴ 表示具有1 至6 个碳原子的烃基而且在其烃链上可以含有一个或多个氧原子。

n 是选自0 至1 的整数,

m 是选自1 至2 的整数,

p 和q 都是选自0 , 1 , 2 , 3 和4 之间的整数, 且被理解成p 和q 之和必须表示一个2 至5 , 包括2 和5 的整数。

在具有通式I 的偶合剂和/ 或星形螯合剂之中, 优选的是2 - 环氧丙烷乙基 - 三甲氧基硅烷, 3 - 环氧丙烷丙基 - 三甲氧基硅烷 (G P T S I) , 3 - 环氧丙烷丙基 - 三乙氧基硅烷和2 - (3 , 4 - 环氧环己基) - 乙基三甲氧基硅烷 (E C E T S I) 。

二烯聚合物应被理解为是任何均聚物或任何共聚物, 该均聚物是由有4 至1 2 个碳原子的共轭二烯单体经聚合而得到的, 该共聚物是由一或多个共轭二烯彼此共聚或与一个或多个具有8 至2 0 个碳原子的芳族乙烯基化合物共聚而得到的。作为合适的共轭二烯, 尤其是, 丁

二烯-1, 3; 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; 苯基-1, 3-丁二烯; 1, 3-戊二烯; 2, 4-己二烯; 等等。

作为芳族乙烯基化合物, 合适的有, 尤其是苯乙烯, 邻位, 间位和对位-甲基苯乙烯, 工业“乙烯-甲苯(vinyl-toluene)”混合物, 对位叔丁基苯乙烯, 甲氧基苯乙烯, 氯苯乙烯, 乙烯基三甲基苯(vinyl mesitylene), 二乙烯基苯, 乙烯基萘, 等等。

该共聚物可含有99%至20%重量的二烯单元和1%至80%重量的芳族乙烯基单元。该聚合物可以有任何微观结构, 这是所用聚合条件的结果, 尤其是有或没有改性剂和/或无规剂(randomizing agent)以及所用改性剂和/或无规剂的用量。该聚合物可以是嵌段的, 统计的, 序列的, 微序列的聚合物, 等等, 并且可以通过分散或在溶液中制备。

优选的有, 聚丁二烯, 尤其是那些有4%和80%之间1, 2-结构单元含量的聚合物, 聚异戊二烯, 丁二烯-苯乙烯共聚物, 尤其是那些有5%和50%重量之间、更特别是在20%和40%重量之间、苯乙烯含量的共聚物, 其中丁二烯部分1, 2键的含量在4%和65%之间, 反式-1, 4键的含量在30%和80%之间。在丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物的情况下, 合适的共聚物是那些苯乙烯含量在5%和50%之间, 更特别地, 在10%和40%之间, 异戊二烯含量在1

5 %和60 %重量之间, 更特别地在20 %和50 %重量之间、丁二烯含量在5 %和50 %之间, 更特别地在20 %和40 %重量之间, 丁二烯部分1, 2 结构单元含量在4 %和85 %之间, 丁二烯部分反式-1, 4 结构单元的含在6 %和80 %之间, 异戊二烯部分1, 2 结构单元加上3, 4 结构单元的含在5 %和70 %之间, 异戊二烯部分反式-1, 4 结构单元的含在10 %和50 %之间的共聚物。

活性聚合物可按已知的方式通过该单体或该几种单体与聚合引发剂的聚合而获得。任何已知的阴离子或非单官能引发剂均可使用。然而, 优选的引发剂是含有碱金属例如锂、或碱土金属例如钡的引发剂。有代表性的化合物是脂族有机锂, 例如乙基锂, 正-丁基锂 ($n\text{-BuLi}$), 异丁基锂, 等等。有代表性的含钡化合物是在例如法国专利申请FR-A-2302311 和FR-A-2273822 中叙述的那些, 以及在法国专利FR-A-2338953 和FR-A-2340958 中所叙述的那些, 这些专利申请或专利所揭示的内容在此加以引用。在实例中, 试剂/ 引发剂的比值表示为偶合剂对引发剂的活性聚合点数目的摩尔比。

如本来所知的, 聚合最好在惰性溶剂的存在下进行, 该惰性溶剂可以是例如, 脂肪族或脂环族烃, 例如戊烷、己烷、庚烷, 异辛烷或环己烷, 或芳族烃如苯、甲苯或二甲苯。

聚合可连续或间歇进行。聚合一般在20 °C和120 °C之间, 优选接近30 °C至90 °C的温度下进行。当然, 可以在聚合结束时加入一种金属转移作用剂以便改进活性链末端的反应性。

如本来已知的那样，可将活性二烯聚合物与偶合剂和/或星形螯合剂反应得到偶合的和/或星形螯合的二烯聚合物。偶合和/或星形螯合反应优选是用一定量的偶合或星形螯合剂来进行，该偶合剂或星形螯合剂能引起与活性二烯聚合物的反应，通式I的星形螯合剂与活性聚合引发剂的摩尔比是在0.05和1.0之间。在美国专利4 184 042中叙述了一种制备偶合的和/或星形螯合的二烯聚合物的方法的例子，其所揭示的内容在此引作参考。当然，一个或多个通式I的化合物都可用作偶合剂和/或星形螯合剂。在按常规技术将偶合的和/或星形螯合的聚合物回收并与反应介质分离之前，该聚合物还可以有加入的抗氧剂，这就是说，或是采用凝聚或是通过溶剂的蒸汽提馏，或者是通过任何一种装置进行蒸发，例如在真空下蒸发，然后如果需要进行干燥。

被偶合的和/或星形螯合的二烯聚合物可被理解为完全或基本上由至少一个通式I的化合物偶合和/或星形螯合的聚合物，也就是说，此聚合物所含有的30%至100%的聚合物链已被通式I的化合物所偶合和/或星形螯合。当然该聚合物的偶合和/或星形螯合可以用一个或多个通式I的化合物以一步或多步来完成。偶合和/或星形螯合反应的实质可用星形螯合的表现度（ADS）来显示，ADS为官能化聚合物与非官能化聚合物的分子量之比值，比值越高，表示偶合和/或星形螯合得越彻底。本发明组合物所用的偶合的和/或星形螯合的二烯聚合物优选具有等于或大于2的星形螯合的表现度，但它也可以落至1.20。根据本发明，偶合的和/或星形螯合的聚合物可含有高达70%的聚合物

链。已按本领域技术人员所知道的任何方法用本领域技术人员已知的其它偶合和/或星形螯合剂进行了偶合和/或星形螯合,例如锡衍生物,丙二醇碳酸酯等等,此聚合物链还可以和/或通过通式I的化合物或通过现有技术中已知的任何其他官能剂进行链官能化,这些官能剂是例如二苯甲酮或锡的合适的衍生物,卤化的或非卤化的烷氧硅烷化合物,等等。

在本领域技术人员不能预见的方式中,已经发现星形螯合的和/或接枝的二烯聚合物赋予了使用该聚合物并含有二氧化硅作为增强填料的组合物改进的性能。首先,这些聚合物使该二氧化硅填充的组合物的滞后现象降低,这样就使这些组合物可特别用于制造半成品,这些半成品可用作轮胎,尤其是外胎面,底层,侧壁胶,以及压延胶的组件。

此外,已发现这些偶合和/或星形螯合的二烯聚合物给予含有至少部分二氧化硅作为增强填料的非硫化组合物改进的使用性能,尤其是可挤塑性或通过改进的挤出机制造带状物的适合性。还发现这些偶合的和/或星形螯合的二烯聚合物对于用二氧化硅增强的硫化组合物给予了其改进的机械强度和机械内聚作用。换句话说,已经发现这些偶合的和/或星形螯合的二烯聚合物对含有二氧化硅作为增强填料的组合物给予其一个原始加工性能、机械阻抗、机械内聚作用的综合平衡,以及非常令人满意的滞后现象成为可能,还使得在制造带有减小的滚动阻力的轮胎中使用这些组合物成为可能。

尽管使用高度可分散的沉淀硅石可以有更显著的改进,然而使用本领域技术人员公知的所有沉淀硅石(该硅石的BET表面小于或等于 $450\text{ m}^2/\text{g}$,CTA

B 比表面小于或等于 $450 \text{ m}^2 / \text{g}$) 都可取得对于轮胎性能有利的效果。高度可分散的硅石应理解为在聚合物基体中都具有非常显著的解聚作用和分散性能的硅石, 如用电子显微镜或光学显微镜对薄片观察的那样。作为这种优选的高度可分散硅石非限制性例子的记载可参见欧洲专利申请 EP - A 0 1 5 7 7 0 3 和 EP - A 0 5 2 0 8 6 2 中的说明, 或是 Rhone Poulenc 的硅石 Zeosil 1165 MP, 或是 Akzo 的硅石 Perkasil KS 340, 或是 PPG 的硅石 Hi-Sil 2000。

不管硅石处于何种物理状态, 也就是说不管它是粉末、微珠、颗粒或小球的形式, 也不管硅石的比表面积是多少, 都可取得有利的效果。当在组合物中硅石和炭黑同时作为增强填料使用时, 对于未硫化的组合物和已硫化的组合物都可得到改进的性能。当然也可以使用不同硅石的掺合物并使用其它白色填料。

作为炭黑, 所有的炭黑均适用, 特别是可商购的或轮胎中常规使用的, 尤其是轮胎外胎面常规使用的所有炭黑均适用。炭黑的用量可在很宽的限定范围内变化, 然而, 应当理解为, 硅石用量越高, 性能改进越大。炭黑的用量最好等于或少于组合物中硅石用量的 200%。

偶合的和/或星形螯合的聚合物可单独用于与任何其它二烯弹性体, 尤其是任何常规用于轮胎外胎面的弹性体的橡胶掺混组合物中。然而, 很明显, 在构成轮胎外胎面组合物中存在的常规弹性体的比例越大, 其改进越小。这就是为什么常规弹性体, 例如, 天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物或丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物等等, 能以相对于每 100

重量份偶合的和/或星形螯合的聚合物以1至70之间的重量份而存在。当然,此常规弹性体本身可以是一种偶合的和/或星形螯合的弹性体,或是用满足通式I以外的其它偶合和/或星形螯合剂或官能化剂官能化的,或是用通式I的官能化剂官能化的其他弹性体。

根据本发明的组合物还可以含有其它通常用于橡胶混合物中的组分和添加剂,例如,增塑剂,颜料,抗氧化剂,硫,硫化促进剂,拉伸油,一种或多种硅石偶合和/或粘合剂和/或一种或多种硅石的覆盖剂,例如烷氧基硅烷、多元醇、胺等等。

以下实施例用于说明本发明,但不限制本发明,它们对本发明的范围并未构成限定。

在各实施例中,各组合物的性能测定如下:

在300% (ME 300), 100% (ME 100) 和10% (ME 10) 的拉伸模量: 根据ISO标准37进行测量;

斯柯特断裂指数: 在20°C和在100°C测量,

断裂力 (RF) 单位为MPa

断裂伸长率 (ER) 以%表示

滞后损耗 (HL): 通过在60°C的回弹测定

剪切动态性质:

作为变形的函数测量: 以10 Hertz进行, 峰间变形范围从0.15%至50%, 所表示的非线性度 (MPa) 是0.15%和50%变形之间的剪切模量差。滞后现象用7%变形时 $\tan \delta$ 的测量值表示。

作为温度函数的测量: 在10 Hertz进行, 温度扫描从-80°C至100°C, 重复应力20N/cm²。

滞后现象根据ASTM标准D2231-71 (1

9 7 7 年再次批准) 用在0 °C和6 0 °C的 $\tan \delta$ 测量值表示。

对于全部实施例, 固有粘度 ($d l / g$) 均在2 5 °C于甲苯中以1 g / L 溶液进行测量。

实施例1

本实施例的目的是描述一种间歇方式制备偶合的和/或星形螯合的二烯聚合物的方法, 用此二烯聚合物可以得到根据本发明的组合物, 该组合物具有改进性能。

在此实施例中, 进行两项相同的试验。其中一项试验使用偶合剂和/或星形螯合剂, 另一项试验中在聚合结束时使用甲醇。在氮气压力下的1 0 升反应器中, 引入6 . 3 5 升甲苯作为溶剂, 然后加入5 0 0 克1 , 3 - 丁二烯, 最后加入2 5 0 p p m 的T H F 作为乙烯基结合促进剂。然后加入适当量的 $n - B u L i$ 以中和反应介质中存在的杂质, 这之后加入0 . 0 0 3 3 3 摩尔 $n - B u L i$, 表示用于引发聚合反应的引发剂活性的量。在6 0 °C进行聚合4 8 分钟, 所测得的转化率为1 0 0 %。在含有活性C - 锂末端的聚丁二烯反应器中加入适宜量的G P T S I (由Hü l s 出售, 商品名称为D Y N A S Y L A N G L Y M O) - 对于试验2, 对于试验1 则向该反应器中加入甲醇。该偶合和/或星形螯合反应在6 0 °C下进行。两分钟后, 每1 0 0 份弹性体加入0 . 5 份2 , 2 ' - 亚甲基双 (4 - 甲基 - 6 - 叔丁基苯酚) 作为抗氧剂。对于每次试验所得到的聚丁二烯都在甲醇中进行混凝, 然后于减压下在5 0 °C干燥3 6 小时。

对于每种聚合物均测量其最终固有粘度, 门尼粘度

(1 + 4 在1 0 0 °C) , 由渗透压测定法测量的数均分子量 (t h e n u m b e r m o l e c u l a r w e i g h t , M_n) 以及星形整合的表观度。

结果在表 I 中显示

表 I					
试验号	试剂/引发剂	固有粘度	门尼粘度	$M_n \times 10^3$	ADS
1	0	1.97	25	135	1.0
2	0.5	2.57	82	210	1.6

实施例2

本实施例的目的是描述一种连续方式制备偶合的和 / 或星形整合的二烯聚合物的方法, 用此二烯聚合物可得到根据本发明的组合物, 该组合物具有改进的性能。

在一有效容积为3 2 升并配备有气轮式搅拌器的反应器中连续引入甲苯、丁二烯、苯乙烯和T H F (其重量比为1 0 0 : 1 0 : 4 . 3 : 0 . 3) 以及每1 0 0 克单体5 3 0 微摩尔活性n - B u L i 的溶液。计算出这些不同溶液的流量以便在强力搅拌下得到4 5 分钟的平均停留时间 (d w e l l t i m e) 。温度维持在恒定6 0 °C。在反应器出口处测量的转化率为8 8 %。S B R 共聚物含有2 6 % 结合的苯乙烯, 其丁二烯部分有4 1 % 的1 , 2 键含量。

在反应器出口处加入偶合剂和 / 或星形整合剂。用不同量的G P T S I 进行4 次试验。偶合和 / 或星形整合反应在6 0 °C进行。2 分钟后, 每1 0 0 份共聚物加

入0.8份2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和0.2份N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯二胺作为抗氧剂。回收共聚物然后使其经常规的汽提处理,再于50℃烘箱中干燥。

结果在表II中显示。

表 II					
试验号	试剂/引发剂	固有粘度	门尼粘度	$M_n \times 10^3$	ADS
3	4.13	2.28	84	196	1.11
4	1.65	2.33	86	207	1.18
5	0.83	2.43	91	220	1.25
6	0.20	2.62	109	240	1.36
7	0.15	2.78	119	245	1.39

实施例3

本实施例的目的是描述一种连续方式制备偶合的和/或星形螯合的丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物的方法,由该共聚物可获得一种具有改进性能的根据本发明的组合物。

在一有效容积为32升并配备有汽轮式搅拌器的反应器中连续引入甲苯、丁二烯、苯乙烯、异戊二烯和THF,它们的重量比为100:3.0:4.0:4.1:0.06,以及每100克单体10微摩尔活性n-BuLi的溶液。计算这些不同溶液的流量使之具有45分钟的停留时间。温度维持在恒定75℃。在反应器出口处测得的转化率为81%。SBI R三聚物含有

25%结合的苯乙烯和33%结合的丁二烯，该丁二烯1,2键的含量为25%，异戊二烯部分3,4键的含量是20%。

在反应器出口处加入GPTSI，偶合和/或星形螯合反应在60℃进行。在对比试验9中，加入甲醇代替GPTSI，其加入量为甲醇比引发剂为2。

2分钟后，每100份三聚物加入0.8份2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和0.2份N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯二胺作为抗氧剂。回收三聚物，使之经常规汽提处理，并在50℃烘箱中干燥。在汽提处理之前测量其固有粘度。

结果在表Ⅲ中显示。

表Ⅲ						
试验号	官能化试剂	试剂 / 引发剂	固有粘度	门尼粘度	$M_n \times 10^3$	ADS
8	GPTSI	0.20	2.72	92	255	1.34
9	-	-	2.16	54	190	1

实施例4

本实施例的目的是叙述一种连续制备偶合的和/或星形螯合的二烯的方法，由该二烯可以得到具有改进性能的根据本发明的组合物，将此组合物与具有相同配方但聚合物基体是用其它偶合剂和/或星形螯合剂偶合和/或星形螯合的组合物进行对比，所有的组合物在未硫化状态都具有基本相同的门尼粘度。

重复实施例2 的操作，只是分别使用GPTSI、2 - (3, 4 环氧环己基) - 乙基三甲氧基硅烷 (ECTSI)、四甲氧基硅烷 (TMSI) 和丙二醇碳酸酯 (PGC) 作为偶合剂和/ 或星形螯合剂，活性引发剂的用量这样确定，使偶合的和/ 或星形螯合的聚合物的门尼粘度为 70 ± 3 。此活性聚合物在丁二烯部分有41 %的1, 2 键含量，有44 %的反式-1, 4 键含量，以及26 %的结合的苯乙烯含量。也制备了用甲醇终止的SBR，称为SBRT，用丙基三甲氧基硅烷 (PTSI) 官能化的SBR，称为SBRB。

SBRB 的官能化率由 ^1H NMR 测定法确定。分析的样品通过在甲醇中的几个凝聚循环而回收并用二硫化碳溶解，以便除去所存在的任何痕量的残余PTSI，也就是那些未与聚合物结合的残余PTSI。然后将样品在烘箱中，真空条件下 60°C 干燥24 小时以除去任何痕量溶剂。发现表示官能化链端的 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 结构单元的质子单个信号 (Singulet signal of the protons) 为3.32 ppm。根据此波谱，计算确定该聚合物100 个单体单元含有0.034 个 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 单元，这表示每公斤聚合物5.0 毫摩尔 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 单元。未改性聚合物的分子量是184,000 g / 摩尔。如此得到的该数值可以用它来确定官能化率 (即 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 链端摩尔数与官能化之前的聚合物摩尔数之比)，此值为0.92。

结果在表IV中显示。

表IV					
试验号	聚合物	偶合剂 / 星形螯合剂	偶合剂 / 星形螯合剂 n-BuLi	门尼	ADS
10	SBRE	GPTSI	0.20	70	1.38
11	SBRE'	ECETSI	0.35	69	1.25
12	SBRF	TMSI	0.40	70	1.39
13	SBRG	PGC	0.40	71	1.32
14	SBRE	PTSI	1.5	72	1.03
15	SBRT	MEOH	1.5	69	1

这四种偶合和/ 或星形螯合的S B R' s 以4 5 r p m 的托盘(pallets) 平均转速分5分钟和4分钟两步通过热机械加工进行加工, 直到达到1 6 0 °C的最大温度降, 接着在3 0 °C下进行修饰步骤, 配方如下, 所有份数均按重量表示:

弹性体:	1 0 0
硅石 (*) :	7 5
芳香油 (d) :	3 7 . 5
粘合剂 (* *) :	6
氧化锌:	2 . 5
硬脂酸:	1 . 5
抗氧剂 (a) :	1 . 9
石蜡 (b) :	1 . 5
硫:	1 . 1

亚磺酰胺 (c) : 2

二苯胍: 1.5

(*) 该硅石为微珠形式的高度可分散硅石, 由Rhone Poulenc 销售, 商品名称是Zeosil 1165 MP。

(**) 聚硫有机硅烷, 由Degussa 销售, 商品名称是SI 69。

(a) 抗氧剂: N - (1, 3 - 二甲基丁基) - N' - 苯基 - p - 苯二胺

(b) 石蜡: 粗晶和微晶石蜡的混合物

(c) 亚磺酰胺: N - 环己基 - 2 - 苯并噻唑基 (benzothiazyl) 亚磺酰胺

(d) 芳香油: ENERFLEX 65, 由BP 销售

以上的四种组合物与分别用PTSI 官能化的SBRB 和用甲醇终止的SBRT 的同等组合物进行比较。

在150 °C进行40 分钟硫化。这六种组合物都以未硫化态和硫化态的性能互相进行对比。

结果在表IVA 显示。

表 IV A						
组合物	SBRE	SBRE'	SBRF	SBRG	SBRB	SBRT
常规橡胶性能						
门尼	68	73	65	72	92	76
在硫化态的性能						
肖氏硬度	66	66	66	66	66	66
ME10	5.00	5.00	5.20	5.30	5.10	5.40
ME100	1.65	1.68	1.75	1.70	1.70	1.75
ME300	1.90	1.95	1.90	1.80	1.99	1.78
ME300/ME100	1.15	1.16	1.08	1.05	1.17	1.01
斯柯特断裂指数						
20°C RF	21.5	21.5	22	23	22.5	22
20°C ER%	600	620	600	650	630	650
100°C RF	8.5	9	9	9.2	8.9	8.5
100°C ER%	400	420	450	450	420	450
HL 60°C*	30	29	31.5	32	27	32
作为变形函数的动态性能						
ΔG 23°C	3.30	3.30	3.80	4.20	3.30	4.50
$\tan \delta$ 23°C	0.31	0.30	0.36	0.38	0.31	0.39
作为温度函数的动态性能						
$\tan \delta$ G 0°C	0.54	0.54	0.53	0.52	0.54	0.52
$\tan \delta$ 60°C	0.155	0.155	0.160	0.175	0.150	0.180

(*) 对于此滞后损耗的变形是3 4 %

可以看出使用偶合的和/或星形螯合的聚合物的硫化组合物S B R E 和E' 具有改进的滞后性能, 这不仅与S B R T 组合物所示性能相比如此, 而且与使用了其它偶合剂和/或星形螯合剂(包括T M S I) 的S B R F 和G 组合物的性能相比也明显得到了改进, 这就使之达到一个能与组合物S B R B 呈现的性能相比较的水平, 也就是说, 达到一个能与官能化聚合物所呈现的性能相比较的水平成为可能。

此外, 可以注意到S B R E 和E' 组合物具有在挤出机上的应用性能, 例如可挤塑性和拉伸性, 这些性能的确优于官能化的S B R B 组合物的那些性能, 而且与两个其它使用星形螯合聚合物的S B R F 和G 组合物所显示的性能具有相同的水平。

而且, S B R E 和E' 组合物在硫化态具有大于S B R F 和G 组合物的增强 (r e i n f o r c e m e n t) (M E 3 0 0 / M E 1 0 0 比值) 且接近S B R B 组合物的增强。

实施例5

本实施例的目的是显示不管硅石的比表面还是其存在形式都可以得到改进的性能。

在本实施例中, 进行两个系列的试验, 一个采用微珠粒形式的硅石, 此硅石B E T 比表面积为 $85 \text{ m}^2 / \text{g}$, 由R h o n e P o u l e n c 以Z e o s i l 8 5 M P 的商品名出售; 另一个采用颗粒形式的沉淀氧化硅, 此氧化硅由D e g u s s a 以U l t r a s i l 1 V N 3 的商品名销售, 其C T A B 比表面积为 17

0 m² / g 。

对于两个系列的试验，都用实施例4 中所述的相同配方，制备四种组合物，其中两个由实施例4 制备的偶合的和/ 或星形螯合的共聚物E 和G，第三种组合物是用由P T S I 官能化的S B R B 制成的，第四种组合物是用由甲醇终止的S B R T 制备的并用作对比组合物。

结果在表 V 中显示。

表 V								
ZEOSIL 85 MP					ULTRASIL VN3			
组合物	SBRE	SBRB	SBRT	SBRG	SBRE	SBRB	SBRT	SBRG
门尼	53	72	57	57	63	92	71	71
在硫化状态的性能								
肖氏硬度	62	61	63	63	64	64	66	65
ME10	3.90	3.80	4.00	4.00	4.90	4.90	5.20	5.10
ME100	1.85	1.85	1.90	1.90	1.75	1.80	1.85	1.80
ME300	2.78	2.86	2.75	2.75	1.85	2.01	1.87	1.85
ME300 ME100	1.50	1.55	1.45	1.45	1.06	1.12	1.01	1.03
斯柯特断裂指数								
20°C RF	15	15.5	15	15	17.5	16.5	16	16.5
20°C ER%	430	400	450	450	550	500	600	600
100°C RF	5.5	5.1	4.8	4.8	6.5	6.5	6	6.5
100°C ER%	230	200	260	260	330	300	330	350
HL 60°C*	17	15	19	18	27.5	24	29	29
作为变形函数的动态性能								
ΔG 23°C	1.40	1.20	1.60	1.55	2.00	1.70	2.70	2.60
$\tan \delta$ 23°C	0.17	0.16	0.20	0.19	0.27	0.23	0.30	0.29
作为温度函数的动态性能								
$\tan \delta$ 0°C	0.30	0.30	0.30	0.30	0.42	0.42	0.42	0.42
$\tan \delta$ 60°C	.080	.070	.100	.095	.125	.118	.140	.140

(*) 此滞后损耗的变形对于硅石Zeosil 85 MP 和
Ultrasil VN3 分别是3 7 %和3 4 %。

可以注意到不管硅石存在的形式是什么，微珠的还是颗粒的，也不管比表面积怎样，应用星形螯合的和/或耦合的E共聚物的组合物，作为一个整体，在强变形和小变形时都具有很大的滞后性能改进，这是与其它组合物G和T所呈现的性能相比较的结果，而与官能化的S B R B所呈现的那些性能相比则非常接近。此外，该耦合的和/或星形螯合的E共聚物在未硫化状态与S B R B组合物所呈现的那些性能相比还具有改进的应用性能。

实施例6

本实施例的目的是显示使用由通式I的耦合剂和/或星形螯合剂耦合的和/或星形螯合的聚合物的组合物，当其增强填料不仅仅由硅石形成，而且例如由碳黑/硅石共混料形成时所具有的改进性能。

在本实施例中，使用以下的配方，同时重复实施例4的操作方式。

弹性体:	1 0 0
硅石 (*) :	4 0
碳黑 N 2 3 4 :	4 0
芳香油 (d) :	3 7 . 5
粘合剂 (* *) :	3 . 2
氧化锌:	2 . 5
硬脂酸:	1 . 5
抗氧剂 (a) :	1 . 9
石蜡 (b) :	1 . 5
硫:	1 . 1
亚磺酰胺 (c) :	2
二苯胍:	0 . 7 5

(*) , (**) (a) , (b) , (c) , (d)
 : 与实施例4 所用的那些相同。
 结果在表 VI 中表示。

表 VI				
组合物	SBRT	SBRE	SBRG	SBRB
在未加工状态的性能				
门尼	72	64	68	86
在硫化状态的性能				
肖氏硬度	64	63	64	63
ME10	4.55	4.25	4.45	4.10
ME100	1.50	1.52	1.48	1.51
ME300	1.74	1.82	1.74	1.89
ME300/ME100	1.16	1.20	1.18	1.24
斯柯特断裂指数				
20°C RF	19	21	20	20.5
20°C ER%	620	630	630	610
100°C RF	9.5	9.5	10	9.9
100°C ER%	500	500	500	450
HL 60°C	39	35	38	33.5
作为变形函数的动态性能				
ΔG 23°C	6.30	5.00	6.00	4.40
$\tan \delta$ 23°C	0.43	0.40	0.43	0.38
作为温度函数的动态性能				
$\tan \delta$ 0°C	0.67	0.69	0.67	0.70
$\tan \delta$ 60°C	0.220	0.210	0.220	0.200

(*) 此滞后损耗的变形是3 5 %。

可以注意到含有由通式I 化合物偶合和/ 或星形整合的聚合物的组合物的性能, 在碳黑/ 硅石共混料的情况下, 与两种S B R G 和S B R T 组合物的那些性能相

比，硫化橡胶的机械增强水平和随着小与大变形的滞后损耗水平都有改进，而与S B R B 组合物所呈现的那些性能非常接近。