



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101484508 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200780025614. 3

(22) 申请日 2007. 06. 29

(30) 优先权数据

0606168 2006. 07. 06 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/005771 2007. 06. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02008/003434 FR 2008. 01. 10

(73) 专利权人 米其林企业总公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份公司

(72) 发明人 S · 冈东 - 潘 A · 胡特

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

C08J 3/22 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1475232 A1, 2004. 11. 10, 说明书第 41 页 0334 段.

CN 1431245 A, 2003. 07. 23, 权利要求 1-14.

Sebastiaan Eeltink, et al.. Performance limits of monolithic and packed capillary columns in high-performance liquid chromatography and capillary electrochromatography. 《Journal of Chromatography A》. 2005, 第 1104 卷 (第 1-2 期), 256-262.

审查员 胡新亮

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

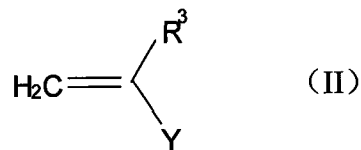
官能化的乙烯基聚合物纳米颗粒

(57) 摘要

尤其可用于聚合物基体中的增强填料的官能化交联型乙烯基聚合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物为至少如下单体的共聚物, 其中所述单体全部可以通过自由基聚合进行共聚: 非芳族乙烯基单体 "A"; 带有式 $\equiv \text{Si}-\text{X}$ 的官能团 Z 的单体 "B", X 代表羟基或可水解基团; 交联单体 "C", 即由聚合角度来说为至少双官能团的单体。所述乙烯基聚合物优选聚甲基丙烯酸酯, 尤其是甲基丙烯酸甲酯 (单体 A)、甲基丙烯酸三甲氧基硅烷基丙基酯 (单体 B) 和二甲基丙烯酸乙二醇酯 (单体 C) 的共聚物, 并且呈纳米珠粒的形式, 所述纳米珠粒的直径为 10-100nm。所述乙烯基聚合物填料由于具有极低的密度而可以降低聚合物组合物的重量, 尤其是弹性体的重量而不会减弱增强, 并且使滞后性显著下降。

1. 一种用做聚合物基体中增强填料的官能化的交联乙烯基聚合物的纳米颗粒,其特征
在于所述乙烯基聚合物为至少以下均可通过自由基聚合而共聚的单体的共聚物:

- 非芳族乙烯基单体 A, 单体 A 相应于式 (II):



其中:

- 基团 R^3 选自氢和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基;

- Y 是 $\text{C}(\text{O})\text{OR}'$, 其中 R' 为包含 1-8 个碳原子的烷基;

- 单体 B, 所述单体 B 选自丙烯酸羟基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸羟基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯以及这些化合物的混合物, 或选自苯乙烯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基-羟基硅烷、苯乙烯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基硅烷以及这些化合物的混合物;

- 交联单体 C, 即由聚合角度来说为至少双官能的单体, 所述单体 C 选自多元醇二丙烯酸酯、多元醇三丙烯酸酯、多元醇二甲基丙烯酸酯、多元醇三甲基丙烯酸酯、亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、带有至少两个乙烯基的乙烯基芳族化合物以及这些化合物的混合物。

2. 根据权利要求 1 的纳米颗粒, 共聚物的主要重量级份为非芳族乙烯基级份。

3. 根据权利要求 1 的纳米颗粒, 单体 A 为丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。

4. 根据权利要求 1 的纳米颗粒, 单体 B 选自丙烯酸羟基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸羟基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、丙烯酸甲氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸甲氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、丙烯酸乙氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甲基丙烯酸乙氧基甲硅烷基 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯以及这些化合物的混合物。

5. 根据权利要求 4 的纳米颗粒, 单体 B 选自丙烯酸羟基甲硅烷基丙基酯、甲基丙烯酸羟基甲硅烷基丙基酯、丙烯酸甲氧基甲硅烷基丙基酯、甲基丙烯酸甲氧基甲硅烷基丙基酯、丙烯酸乙氧基甲硅烷基丙基酯、甲基丙烯酸乙氧基甲硅烷基丙基酯以及这些化合物的混合物。

6. 根据权利要求 5 的纳米颗粒, 共聚单体 B 为丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯或甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯。

7. 根据权利要求 1 的纳米颗粒, 共聚单体 B 选自苯乙烯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基-羟基硅烷、苯乙烯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基-甲氧基硅烷、苯乙烯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基-乙氧基硅烷以及这些化合物的混合物。

8. 根据权利要求 7 的纳米颗粒, 共聚单体 B 选自苯乙烯基乙基羟基硅烷、苯乙烯基乙基甲氧基硅烷、苯乙烯基乙基乙氧基硅烷和这些化合物的混合物。

9. 根据权利要求 8 的纳米颗粒, 共聚单体 B 为苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷。

10. 根据权利要求 1 的纳米颗粒, 共聚单体 B 在所述乙烯基聚合物中的摩尔比大于 5%。

11. 根据权利要求 10 的纳米颗粒, 共聚单体 B 在所述乙烯基聚合物中的摩尔比为大于

5%且小于30%。

12. 根据权利要求11的纳米颗粒,共聚单体B在所述乙烯基聚合物中的摩尔比为大于5%且小于20%。

13. 根据权利要求1的纳米颗粒,共聚单体C带有至少两个可聚合的不饱和基团。

14. 根据权利要求13的纳米颗粒,所述可聚合不饱和基团为亚乙基。

15. 根据权利要求1的纳米颗粒,所述乙烯基聚合物通过自由基聚合而获得。

16. 根据权利要求1的纳米颗粒,所述共聚单体C选自二异丙烯基苯、二乙烯基苯、三乙烯基苯和这些化合物的混合物。

17. 根据权利要求1的纳米颗粒,所述共聚单体C选自多元醇二丙烯酸酯、多元醇二甲基丙烯酸酯和这些化合物的混合物。

18. 根据权利要求17的纳米颗粒,所述共聚单体C选自二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二甲基丙烯酸己二醇酯和这些化合物的混合物。

19. 根据权利要求1的纳米颗粒,共聚单体C在所述乙烯基聚合物中的重量比大于5%。

20. 根据权利要求19的纳米颗粒,单体C在所述乙烯基聚合物中的摩尔比为10-30%。

21. 根据权利要求20的纳米颗粒,单体B的重量比为10-30%。

22. 根据权利要求21的纳米颗粒,单体B的重量比为20-30%。

23. 根据权利要求1的纳米颗粒,所述纳米颗粒的平均直径为10-100nm。

24. 根据权利要求23的纳米颗粒,所述纳米颗粒的平均直径为10-60nm。

25. 根据权利要求18的纳米颗粒,所述乙烯基聚合物为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯和二甲基丙烯酸乙二醇酯的共聚物。

26. 根据权利要求1-25任一项的纳米颗粒用于增强聚合物基体的用途。

27. 根据权利要求26的用途,所述聚合物基体的聚合物为弹性体。

28. 根据权利要求26的用途,其是用于轮胎增强。

29. 一种包含嵌入聚合物基体中权利要求1-25任一项的纳米颗粒的母料。

30. 根据权利要求29的母料,所述聚合物基体的聚合物为弹性体。

31. 一种聚合物组合物,其包含至少一种聚合物、权利要求1-25任一项的纳米颗粒和在所述聚合物与所述纳米颗粒表面之间提供键接的偶联剂。

官能化的乙烯基聚合物纳米颗粒

[0001] 本发明涉及能够使聚合物基体或组合物增强的增强填料,更具体而言涉及有机类型的增强填料以及其增强所述基体、尤其是用于制造汽车轮胎的弹性基体的用途。

[0002] 为了降低车辆的燃料消耗和所释放的污染,轮胎设计者们主要试图获得具有以下特点的轮胎:极低的滚动阻力、对干燥路面和湿路面或覆雪路面具有改进的粘附力。在过去15年中已经发现解决该问题的一个有效方法为开发新型的无机型增强填料(也称为非黑色填料),特别高分散性二氧化硅(“HD”二氧化硅),已经证实能够代替具有增强填料功能的传统碳黑而用于轮胎。

[0003] 然而,与使用碳黑相比,这些无机增强填料由于对于相当的增强能力具有略高的密度,因而具有使其增强的聚合物基体的重量增加的缺点,这使轮胎重量下降的目标并因此使车辆的重量下降的目标成为不可能。

[0004] 在继续的研究中,申请人已经发现某些合成有机填料出乎意料地可以用作真正的增强填料,即象 HD 二氧化硅一样能够取代用于轮胎的传统碳黑。

[0005] 这些新型的合成有机填料由于密度约为其一半,可以非常显著地降低其增强的聚合物基体的重量以及含有其的聚合物制品的重量,尤其是橡胶制品如轮胎的重量而不会危及这些制品的性能。

[0006] 因而,本发明的第一个主题涉及可用于聚合物基体中的增强填料的官能化交联型乙烯基聚合物,其特征在于所述乙烯基聚合物为至少如下单体的共聚物,其中所述单体全部可以通过自由基聚合进行共聚:

[0007] - 非芳族乙烯基单体“ A ”;

[0008] - 带有式 Si-X 的官能团 Z 的单体“ B ”, X 代表羟基或可水解基团;

[0009] - 交联单体“ C ”,即由聚合角度来说为至少双官能团的单体。

[0010] 本发明的主题还为根据本发明的用于增强聚合物基体、尤其是弹性基体的纳米颗粒的用途。

[0011] 本发明的一个特殊主题为根据本发明的纳米颗粒用于增强由橡胶制备的成品或半成品的用途,这些制品或半成品尤其用于车辆的任何与地面接触的体系之中如轮胎,轮胎的内部安全支持件、车轮、橡胶发条、弹性接头和其他的悬挂物和抗震元件。

[0012] 本发明的主题特别尤其为根据本发明的用于增强轮胎的纳米颗粒的用途。

[0013] 本发明的主题还为包含本发明的包埋于聚合物基体尤其是弹性基体内的纳米颗粒的母料。

[0014] 本发明的主题还为聚合物组合物,其包含至少一种聚合物,尤其是弹性体、根据本发明的纳米颗粒以及用于结合聚合物和纳米颗粒表面的偶联剂。

[0015] 本发明及其优点将根据说明书以及下面的实施方案的实例以及附图而易于理解,其中所述附图为根据本发明的 VP 纳米颗粒在含水乳液中样品的电镜照片 (TEM) (图 1)。

[0016] I. 所用测量及测试

[0017] I-1. 聚乙烯基填料的表征

[0018] 下述乙烯基聚合物(简称为“VP”)填料由“纳米颗粒”组成,所述纳米颗粒即

初级尺寸通常小于 1 微米,通常为约 10 纳米至几百纳米左右的颗粒。

[0019] 这些 VP 纳米颗粒呈基本颗粒(或“初级颗粒”)形式,这些基本颗粒或纳米颗粒可以形成至少两个纳米颗粒的聚集体(或“二级颗粒”),所述纳米颗粒和/或聚集体还可以形成在外力作用下能够解附聚为纳米颗粒和/或聚集体的附聚体,其中所述外力如在机械作用下。

[0020] 按如下所示使用透射电镜(TEM)对这些纳米颗粒进行表征。

[0021] A) 在乳液(胶乳)中进行表征:

[0022] 将预先用水稀释的 VP 填料胶乳(例如每升水 8g 填料)在异丙醇中稀释至约为其体积的 50 倍。将由此得到的 40ml 该溶液倒入高的烧杯(50ml)中,然后使用 600W 超声探头(由 Bioblock Scientific 销售的 Vibracell 探头,参考 72412)在 100% 功率下以脉冲模式(1 秒钟开启/1 秒钟关闭)分散 8 分钟。然后将由此得到的一滴溶液置于配有碳膜的铜微格栅上,然后在配有照相机(由 Soft Imaging System 销售的 MegaView II camera)和图像分析系统(Soft Imaging System 的 AnalySIS Pro A version 3.0)的 TEM(由 FEI 销售的“CM 200”,加速电压 200kV)下进行观察。

[0023] 将 TEM 以已知方式而根据样品和细丝的老化态进行最佳设置(通常,光圈(condenser diaphragm)2(50 μ m 直径)-镜头 3(40 μ m 直径))。调节显微镜的放大倍数以使纳米颗粒具有足够的分辨率。例如,放大倍数 65,000 对应于在 1248 $\times$ 1024 像素的数字照片上为接近 0.96nm/像素的分辨率;该分辨率例如允许直径为 40nm 的球形纳米颗粒的清晰度大于 1000 像素。使用标准样将照相机进行常规校正(在低放大倍数下,用 2160 线/s/mm 金格栅;在高放大倍数下,用直径为 0.235nm 的金粒)。

[0024] 使用 AnalySIS Pro A version 3.0 软件(用“测量”手册中的“Circle”选项)测量纳米颗粒的直径。对于每个照片和给定纳米颗粒,在屏幕上(使用鼠标)显示位于纳米颗粒照片外周的三个点。然后软件自动通过这三个点描绘出圆圈并将纳米颗粒的圆面积、圆周长和圆直径的值在一个文件(Excel)中储存。因为该操作可以用于具有明确等高线的纳米颗粒,存在于附聚体中的纳米颗粒不适于该测量。对样品的至少 2000 个纳米颗粒进行重复测试(至少 10 个不同照片,通常为 50 个)。

[0025] B) 橡胶组合物的表征:

[0026] 以已知方式用 ultracryomicrotomy 制备在硫化橡胶组合物中的 VP 填料样品(例如参见 L. Sawyer and D. Grubb, Polymer Microscopy, p. 92, Chapman and Hall)。

[0027] 在此所用的装置为配有钻石刀的 Leica ultracryomicrotome(“EMFCS”)。将样品切割为具有矩形底部的切去顶端的锥形,切去顶端的表面的截面的侧边长小于 600 μ m。将该切去顶端的锥形在切割过程中紧紧固定。然后将样品冷却至合适的温度(接近于样品的玻璃化转变温度)以使其硬至足以允许切割,刀的温度通常接近于样品的温度。切割的速度和厚度(如装置显示)分别优选 1-2mm/sec 和 20-30nm。使用一滴蔗糖水溶液(40g 在 40ml 水),将截面由 ultracryomicrotome 的围绕中恢复,然后在室温下置于 TEM 格栅上。然后通过将格栅置于填充有蒸馏水的结晶器表面上而将蔗糖除去。

[0028] 为了增加对比度,可以使用本领域熟练技术人员已知的方法(L. C. Sawyer 和 David Grubb, Polymer Microscopy, Chapman and Hall, London, New York, 1987, 97-98 页)而将截面用四氧化钨(OsO_4)进行着色:将格栅置于含有 20ml 蒸馏水和 0.1g OsO_4 (Agar

Scientific, 参考号 R1015) 的混合物的敞开的结晶器上, 并整个置于气密的干燥器中且在水浴中在 50℃ 下加热至 3-3 1/2 小时。

[0029] 使用 CM 200 显微镜 (电压 200kV) 对截面进行观察。为了优化对比度, 通过常规的能量过滤成像 (能量窗口 ΔE 等于约 15eV), 用 GIF (Gatan 成像过滤) 成像系统和相关软件 (Filter Control 和 Digital Micrograph 3.4) 进行观察。

[0030] II. 发明详述

[0031] 在本说明书中, 除非另有说明, 所有显示的百分比 (%) 为质量%。

[0032] II-1. 乙烯基聚合物的纳米颗粒

[0033] 本发明的纳米颗粒具有形成功能性交联乙烯基聚合物的重要性质, 所述乙烯基聚合物 (简称为 “VP”) 为至少如下单体的共聚物, 所有均可通过自由基聚合进行共聚:

[0034] ○ 非芳族乙烯基单体 “A”;

[0035] ○ 带有式 (I) 的官能团 Z 的单体 “B”:

[0036] $\equiv \text{Si}-\text{X}$,

[0037] 其中 X 代表羟基或可水解单价基团;

[0038] - 交联单体 “C”, 即由聚合角度来说为至少双官能团的单体。

[0039] 在本申请中, 通过如下定义进行理解:

[0040] - “乙烯基单体”, 任何带有至少一个乙烯基 ($\text{CH}_2 = \text{CH}-$) 或 (取代形式) 的 1, 1-亚乙烯基 ($\text{CH}_2 = \text{C} <$) 的单体;

[0041] - “非芳族乙烯基单体”, 除芳族乙烯基单体外的任何乙烯基单体, 即由芳基进行 α -取代。

[0042] 优选, 以上 VP 为仅有乙烯基单体的共聚物或单体的重量比的多数 (优选等于或大于 50%, 更优选等于或大于 70%) 为乙烯单体基 (少数部分可以来自除乙烯基单体外地一种或多种单体) 的共聚物。

[0043] 本领域熟练技术人员将立刻理解所述定义能够使 VP 交联的单体 C 必须至少为双官能团, 即带有至少两个可通过自由基聚合进行聚合的官能团, 由聚合角度来看这与至少为单官能团的单体 A 和 B (即带有至少一个可通过自由基聚合进行聚合度一个官能团) 不同。

[0044] 然而, 本发明并不限于单体 A 和 B 为由聚合角度为单官能团的情况, 它们各自可以包含大于一个可通过自由基聚合进行聚合的官能团。因而, 在双官能团的单体 A 和 B 的具体情况下, (即在例如下述二 (甲基) 丙烯酸酯或二 (甲基) 丙烯酰胺的情况下), 根据本发明的一个具体实施方案后者还可以满足单体 C 的交联功能。

[0045] VP 的 Z 官能团由单体 B 提供。该单体 B 的摩尔比优选大于 5%, 尤其为 5-30%, 还尤其为 5-20%。

[0046] 本领域熟练技术人员由上式 (I) 而易于理解的是至少一个且至多 3 个 X 或羟基或可水解一价基团经由四价硅原子而连接于 VP 上。

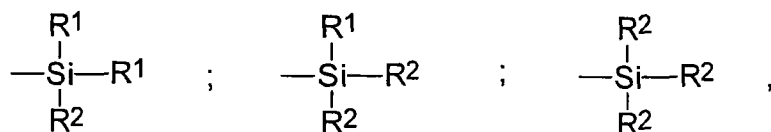
[0047] 优选 X 为卤素, 尤其是氯, 或者 X 满足式 OR, 其中 O 为氧且 R 代表氢或包含 1-15 个碳原子的直链或支链一价烷基。

[0048] 选自所谓的 “羟基硅烷基” ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$) 或 “烷氧基硅烷基” ($\equiv \text{Si}-\text{OR}'$) 官能团的 Z 官能团更加合适, R' 为优选包含 1-15 个碳原子的一价烷基, 更优选选自烷基、烷

氧基烷基、环烷基和芳基,尤其选自 C₁-C₈ 烷基、C₂-C₈ 烷氧基烷基、C₅-C₁₀ 环烷基和 C₆-C₁₂ 芳基。

[0049] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,Z 对应于下式之一:

[0050]



[0051] 其中:

[0052] -基团 R¹ 可以被取代或者不可以被取代,可以相同或不同,选自 C₁-C₈ 烷基、C₅-C₈ 环烷基和 C₆-C₁₂ 芳基;

[0053] -基团 R² 可以被取代或者不可以被取代,可以相同或不同,选自羟基、C₁-C₈ 烷氧基和 C₅-C₈ 环烷氧基。

[0054] 在这些关系中更优选:

[0055] -基团 R¹ 选自 C₁-C₄ 烷基、环己基和苯基,尤其选自 C₁-C₄ 烷基,更尤其选自甲基和乙基;

[0056] -基团 R² 选自羟基和 C₁-C₆ 烷氧基,尤其选自羟基和 C₁-C₄ 烷氧基,更尤其选自羟基、甲氧基和乙氧基。

[0057] 还更优选基团 R¹ 选自甲基和乙基且基团 R² 选自羟基、甲氧基和乙氧基。

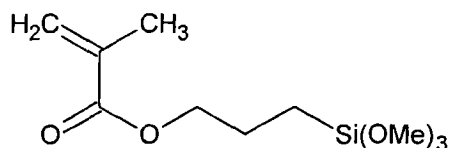
[0058] 根据第一个优选实施方案,共聚单体 B 选自丙烯酸羟基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基酯和甲基丙烯酸羟基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基酯、丙烯酸 (C₁-C₄) 烷氧基甲硅烷基-(C₁-C₄) 烷基酯和甲基丙烯酸 (C₁-C₄) 烷氧基甲硅烷基-(C₁-C₄) 烷基酯以及这些单体的混合物。更优选选自丙烯酸羟基-(C₁-C₄) 烷基酯、丙烯酸甲氧基-(C₁-C₄) 烷基酯、丙烯酸乙氧基甲硅烷基-(C₁-C₄) 烷基酯、甲基丙烯酸羟基-(C₁-C₄) 烷基酯、甲基丙烯酸甲氧基-(C₁-C₄) 烷基酯、甲基丙烯酸乙氧基甲硅烷基-(C₁-C₄) 烷基酯、以及它们的混合物。尤其是选自丙烯酸羟基甲硅烷基丙基酯、丙烯酸甲氧基甲硅烷基丙基酯、丙烯酸乙氧基甲硅烷基丙基酯、甲基丙烯酸羟基甲硅烷基丙基酯、甲基丙烯酸甲氧基甲硅烷基丙基酯、甲基丙烯酸乙氧基甲硅烷基丙基酯,更尤其选自丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯和甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯。

[0059] 根据本发明的第二个优选实施方案,共聚单体 B 选自苯乙烯基-(C₁-C₄) 烷基-羟基硅烷、苯乙烯基-(C₁-C₄) 烷基-(C₁-C₄) 烷氧基硅烷及这些单体的混合物。更优选选自苯乙烯基-(C₁-C₄) 烷基羟基硅烷、苯乙烯基-(C₁-C₄) 烷基甲氧基硅烷、苯乙烯基-(C₁-C₄) 烷基乙氧基硅烷及这些单体的混合物,尤其选自苯乙烯基乙基羟基硅烷、苯乙烯基乙基甲氧基硅烷、苯乙烯基乙基乙氧基硅烷,更尤其使用苯乙烯基三甲氧基硅烷(或三甲氧基甲硅烷基乙基苯乙烯)。

[0060] 考虑到上述带有官能团 Z 的共聚单体 B 的优选摩尔比,后者的所用重量比优选大于 10%,更优选为 10-30%,尤其是 15-30%。

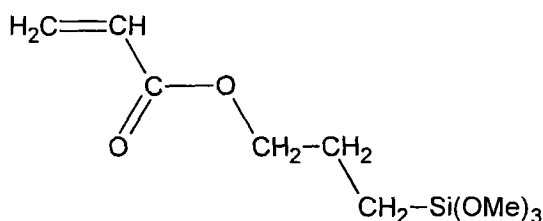
[0061] 类型 B 的共聚单体为已知的,尤其选自分别为下式的甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯(简称为" TSPM")、丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯(或" TSPA")和三甲氧基甲硅烷基乙基苯乙烯(或" TSES")或苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷中的那些:

[0062]



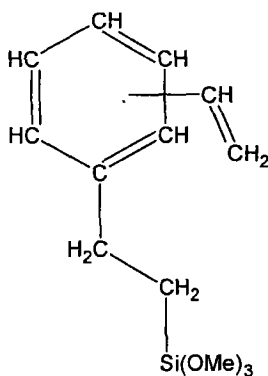
[0063] 甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯 ("TSPM" 或 "MPS")

[0064]



[0065] 丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯 ("TSPA" 或 "APS")

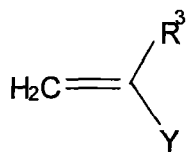
[0066]



[0067] 三甲氧基硅甲烷基乙基苯乙烯 ("TSES")

[0068] 关于非芳族单体 A, 后者优选对应于式 (II):

[0069]



[0070] 其中:

[0071] ○基团 R^3 选自氢、 C_1-C_8 烷基和 C_5-C_8 环烷基;

[0072] ○基团 Y 选自卤素、OH、OR'、SR'、 $C \equiv N$ 、 $C(O)OH$ 、 $C(O)OR'$ 、 $C(O)N(R'R'')$ 、 $C(O)R'$ 和 $OC(O)R'$, 其中 R' 和 R'' 可以相同或不同, 选自包含 1-12 个碳原子的直链、枝链或环状烷基、以及包含 6-20 个碳原子的芳基、芳烷基或烷芳基, R' 和 R'' 可以包含至少一个选自卤素 (优选氯)、氧、氮和硫的杂原子。

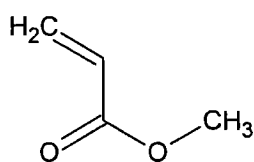
[0073] 所述单体 A 的实例可以提及如下单体:

[0074] - 乙烯醇 (为羟基 $Y = OH$);

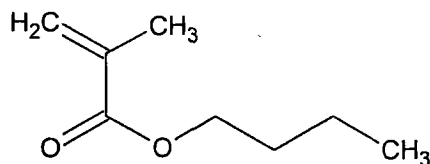
[0075] - 甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚 (为有机氧基);

[0076] - 甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚 (为硫苯基 $Y = SR'$);[0077] - 丙烯腈和甲基丙烯腈 (为氰基 $Y = C \equiv N$);

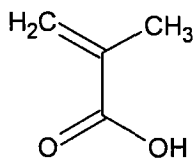
- [0078] - 丙烯酸和甲基丙烯酸 (为羧基 $Y = C(O)OH$) ;
- [0079] - (甲基) 丙烯酸甲酯、正丁酯、叔丁酯、羟乙酯、缩水甘油酯 (为氧羰基 $Y = C(O)OR'$) ;
- [0080] - N,N-二甲基-(甲基) 丙烯酰胺、N,N-二异丙基-(甲基) 丙烯酰胺、N-甲基-N-异丙基丙烯酰胺 (为氨基甲酰基 $Y = C(O)N(R' R'')$) ;
- [0081] - 乙烯基甲基酮 (为乙酰基 $Y = C(O)R'$) ;
- [0082] - 乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯 (为乙酰氧基 $Y = OC(O)R'$) 。
- [0083] 优选上式 (II) 满足如下特点 :
- [0084] $-R^3$ 选自氢和 C_1-C_6 烷基 ;
- [0085] $-Y$ 选自氯、基团 $C(O)OH$ 、 $C(O)OR'$ 、 $C(O)N(R' R'')$ 和 $OC(O)R'$ 。
- [0086] 还更优选满足如下特点 :
- [0087] $-Y$ 为基团 $C(O)OR'$;
- [0088] $-R^3$ 为氢或甲基。
- [0089] 满足以上更优选特点的单体 A 的实例可以尤其提及式 (II) 的丙烯酸酯 单体或甲基丙烯酸酯单体, 其中 Y 为 $C(O)OR'$ 且 R' 选自具有 1-8 个碳原子的烷基。
- [0090] 满足以上优选特点的单体 A 的实例可以尤其提及其中 R' 为包含 1-4 个碳原子的烷基的丙烯酸酯 ($R^3 = \text{氢}$) 或甲基丙烯酸酯 ($R^3 = \text{甲基}$) 单体, 尤其选自丙烯酸甲酯 (R' 为甲基)、甲基丙烯酸甲酯 (R' 为甲基)、丙烯酸乙酯 (R' 为乙基)、甲基丙烯酸乙酯 (R' 为乙基)、丙烯酸正丁酯 (R' 为正丁基)、甲基丙烯酸正丁酯 (R' 为正丁基)、丙烯酸叔丁酯 (R' 为叔丁基)、甲基丙烯酸叔丁酯 (R' 为叔丁基)、丙烯酸羟乙酯 (R' 为羟基乙基)、甲基丙烯酸羟乙酯 (R' 为羟基乙基) 以及这些化合物的混合物的那些。
- [0091] 为了清楚地解释, 下面列出单官能型的优选单体 A 的某些结构式 :
- [0092]



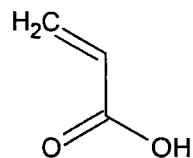
[0093] 丙烯酸甲酯



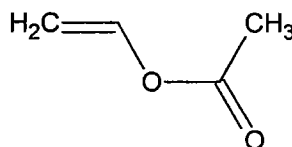
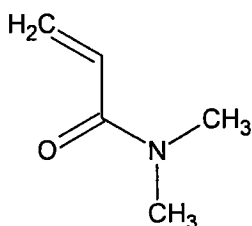
[0094] 甲基丙烯酸正丁酯



[0095] 甲基丙烯酸



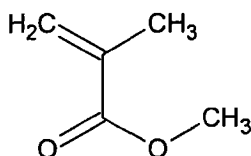
[0096] 丙烯酸



[0097] N, N- 二甲基丙烯酰胺

乙酸乙烯酯

[0098]



[0099] 甲基丙烯酸甲酯

[0100] 优选使用丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯, 还更优选甲基丙烯酸甲酯 (简称为 "MMA")。

[0101] 双官能团型的单体 A 的实例可以使用上式 (II) 的单体, 其中基团 Y 带有第二个可通过自由基聚合进行聚合的乙烯基或 1,1- 亚乙烯基基团。

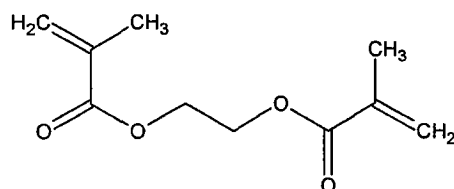
[0102] Z- 官能化的 VP 还以交联态存在, 即以三维形式存在以在高温下适当地保持填料的形态。

[0103] 所述交联通过至少一个可通过加成反应进行聚合且由聚合角度为双官能的 (即带有至少一个第二个在聚合下可形成三维 VP 网络的官能团) 起始共聚单体 (单体 C) 提供。称为 "交联" 的该单体 C 可以为乙烯基或非 - 乙烯基、芳族或脂族单体。

[0104] 更优选适于作为共聚单体 C 是带有两个可通过自由基聚合进行聚合的两个不饱和基团, 尤其是乙烯基的共聚单体, 尤其是选自多元醇 (尤其是二醇或三醇 (例如乙二醇、丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、三羟甲基丙烷)) 的二 (甲基) 丙烯酸酯或三 (甲基) 丙烯酸酯、亚烷基二 (甲基) 丙烯酰胺 (例如亚甲基二 - 丙烯酰胺)、乙烯基芳族化合物 (优选带有两个乙烯基的苯乙烯化合物 (例如二异丙烯基苯 (DIB)、二乙烯基苯 (DVB)、三乙烯基苯 (TVB))) 以及这些共聚单体的混合物的那些。

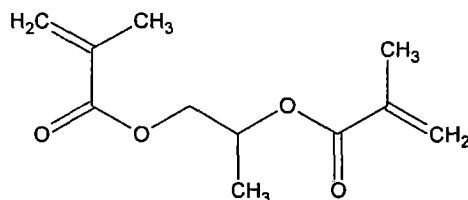
[0105] 以下列出优选单体 C 的这些实例的某些结构式:

[0106]



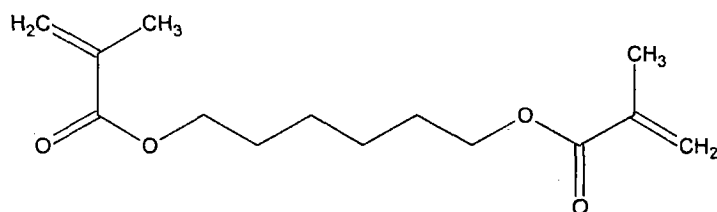
[0107] 二甲基丙烯酸乙二醇酯 (简称为 "EGDMA")

[0108]



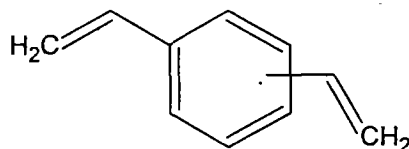
[0109] 二甲基丙烯酸丙二醇酯 (简称为 "PGDMA")

[0110]



[0111] 二甲基丙烯酸己二醇酯（简称为“HGDMA”）

[0112]



[0113] 二乙烯基苯（简称为“DVB”）

[0114] 根据一个特别优选的实施方案，本发明的纳米颗粒的 VP 为聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，或者为得自（甲基）丙烯酸酯单元为主要重量级份（优选至少等于或大于 50%，更优选等于或大于 70%）的共聚物，例如选自共聚物 MMA-TSPM-EGDMA、MMA-TSPM-PGDMA、MMA-TSPM-HGDMA 和 MMA-TSPM-DVB 的共聚物。

[0115] 带有前述官能团 Z 的共聚单体 B 或共聚单体 A 还可以用作交联共聚单体，当然条件是该共聚单体 B 或共聚单体 A 本身至少为双官能团且可以通过自由基聚合与其他共聚单体进行聚合。

[0116] 交联共聚单体 C 的重量比优选大于 1%，更优选大于 5%，尤其是 10-30%。

[0117] 还可以以少量比例，优选小于总单体重量的 20% 而添加多种其他单体，例如二烯单体如丁二烯、异戊二烯、间戊二烯。

[0118] 根据本发明的一个特别优选的实施方案，单体 A、B 和 C 并不相同且均为乙烯基单体，尤其是均为非-芳族乙烯基单体。

[0119] 根据本发明的另一个特别优选的实施方案，无论是否与前述相结合，单体 A 和 B 带有一个可进行加成聚合的官能团，并且所述交联单体 C 仅带有两个可通过自由基聚合进行聚合的官能团。

[0120] 交联的 Z-官能化的 NAVP 可以通过任何适于使乙烯基共聚物进行官能化的合成方法进行制备。

[0121] 优选此合成通过不同单体的自由基聚合进行。该技术的原理是公知的，并且已经尤其应用于在 TSPM 存在下的 Z-官能化的聚苯乙烯（烷氧基硅烷或羟基硅烷）乳液的自由基聚合（例如参见 *Macromolecules* 2001, 34, 5737 和 *Macromolecules* 2002, 35, 6185）或者应用于在 DVB 存在下交联的聚苯乙烯（但并未官能化）的合成 (*Polymer* 2000, 41, 481)。

[0122] 优选地，对于上述合成，非芳族乙烯基单体 A 为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体；官能化共聚单体 B（带有官能团 Z）优选选自 TSPM、TSPA、TSES 以及这些单体的混合物；交联共聚单体 C 本身为乙烯基化合物，优选选自 HGDMA、PGDMA、EGDMA、DVB 以及这些单体的混合物。

[0123] 因而可以得到 Z 官能化的交联的 VP 在水乳液（通常例如每升水中为 100g 聚合物）中的纳米颗粒，即呈胶乳形式。应以已知方式将所述聚合物“乳液”理解为是指由聚合物颗粒在含水介质中的悬浮液或乳液组成的胶体体系。

[0124] 如图 1 所示,这些依据以上 I-1-A 部分通过 TEM 而表征的 VP 纳米颗粒优选基本以球形存在(因而呈纳米珠粒形式),或者以分离态或者呈聚集体形式存在,其中所述聚集体本身可以进行附聚。每个聚集体的纳米颗粒数通常为 2-100 个。

[0125] 这些纳米珠粒的平均直径可以例如通过如 I-1-A 部分所示的 TEM 而测量,优选为 10-100nm,更优选 10-60nm,尤其是 10-40nm。

[0126] 上述根据本发明的 VP 纳米颗粒有利地可以用于聚合物基体的增强,这些基体聚合物可以为任何种类,例如热塑性材料、热固性材料或二烯或非二烯弹性体。

[0127] 在这些聚合物基体中,VP 纳米颗粒量优选每一百份聚合物为 10-100 重量份。由于这些纳米颗粒的密度低,该量有利地为 10-80 份、优选 20-50phr,更优选严格大于 30phr。

[0128] 优选地,所述 VP 填料还构成大于 80%,更优选大于 90%(体积%)的总增强填料,所述总的填料的少部分(优选小于 20 体积%,更优选小于 10 体积%)可以由其他增强填料,例如无机填料或碳黑构成。

[0129] 所述 VP 纳米颗粒可以有利地在所述聚合物基团中构成总增强填料。

[0130] II-2. VP 纳米颗粒的母料

[0131] 前述 VP 纳米颗粒有利地借助母料而加入到其聚合物基体中,即将这些颗粒预先与至少一种聚合物混合,以利于然后将其加入最终的聚合物基体中。

[0132] 应以已知方式将“母料”理解为是指即用的至少一种聚合物(例如弹性体或弹性体混合物)与增强填料、最终聚合物基体的前体混合物的混合物。

[0133] 例如,所述母料可以通过包含如下步骤的方法进行制备:

[0134] - 由聚合物胶乳和官能化的交联 VP 胶乳起始;

[0135] - 将它们完全混合;

[0136] - 将由此得到的混合物沉淀;

[0137] - 然后洗涤并干燥由此得到的沉淀。

[0138] 所述聚合物胶乳可以由在乳液中可得的聚合物或者例如起初在溶液中然后在有机溶剂与水的混合物中乳化的聚合物而组成,其中所述乳化通常借助表面活性剂(有机溶剂在凝结或沉淀时除去)。

[0139] 进行将所述两种胶乳完全混合的操作,使 VP 纳米颗粒合适地分散于聚合物中,并且使整个混合物均化以形成固体物质浓度为优选 20-500g/l、更优选 50-350g/l 的胶乳混合物。优选将两种起始胶乳在混合之前稀释于水中(例如 1 体积水对 1 体积胶乳)。

[0140] 两种胶乳的混合物可以通过任何为本领域熟练技术人员已知的方法进行沉淀,例如通过机械作用或优选通过凝结剂的作用。所述凝结剂为易与水混合但为聚合物的非溶剂(或不良溶剂)的任何液体化合物,例如盐的水溶液,优选醇或包含至少一种醇的溶剂混合物(例如醇与水、醇与甲苯)。更优选,所述凝结剂为一种醇,例如甲醇或异丙醇。凝结优选在搅拌和室温下,在大量凝结剂下进行,通常醇的体积至少为所用的两种已稀释的胶乳总体积的两倍。在该步骤中,优选将两种胶乳的混合物倒入凝结剂中,而反之则不可以。

[0141] 在洗涤或干燥之后,得到包含至少所选的聚合物和嵌入聚合物基体中的 VP 纳米颗粒的呈聚合物“碎粒”形式的母料。

[0142] 可以在所述母料中加入各种添加剂,不管它们是用于母料(例如稳定剂、用于着色的碳黑和抗 UV 剂、增塑剂和抗氧化剂等)或用于使用该母料的最终的聚合物基体中。

[0143] 母料的聚合物可以为任何聚合物,不管是否与最终聚合物基体相同或不同。可以有利地使用相同聚合物并将母料中的 VP 量调节为意欲的最终量以不必在随后的制备最终聚合物组合物过程中添加聚合物,其中所述聚合物组合物包含作为增强填料的本发明的纳米颗粒和由此增强的聚合物。

[0144] II-3. VP 纳米颗粒作为轮胎增强填料的用途

[0145] 前述的根据本发明的纳米颗粒优选用于增强轮胎或轮胎的半成品,所述半成品尤其选自轮胎面、例如用于置于轮胎面下面的衬层、冠增强层 (crown reinforcement plies)、侧面、外壳增强层 (carcass reinforcement plies)、珠粒、保护层、内管、用于无管轮胎的气密内层橡胶、内层侧壁增强橡胶和其他用于在瘪胎情况下行驶的承重的橡胶。

[0146] 为了制备所述半成品,所用橡胶组合物至少基于:(i)(至少一种)二烯弹性体;(ii)(至少一种)根据本发明的 VP 填料和(iii)(至少一种)在该 VP 填料和该二烯弹性体之间提供键接的偶联剂。

[0147] 当然,表述“基于”应理解为是指包含所用的不同基本成分的反应混合物和/或产物的组合物,这些成分中的某些在制备组合物的不同阶段过程中或在其后期固化过程中,可以至少部分地一起反应和/或期望一起反应。

[0148] “二烯类”弹性体或橡胶(两个术语同义)以已知方式理解为是指至少部分来自二烯单体(带有两个碳-碳双键,不管是否共轭的单体)的弹性体(即,均聚物或共聚物)。二烯弹性体优选选自以下高度不饱和的二烯弹性体:聚丁二烯(简称为 BR)、聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物及这些弹性体的混合物

[0149] 根据一个具体实施方案,所述二烯弹性体主要(即大于 50phr)为苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR),其为于乳液中制备的 SBR(“E-SBR”)或在溶液中制备的 SBR(“S-SBR”)或 SBR/BR、SBR/NR(或者 SBR/IR)或者 BR/NR(或者 BR/IR)共混物(混合物)。

[0150] 根据另一个具体实施方案,所述二烯弹性体主要(即大于 50phr)为异戊二烯弹性体,即选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物及这些弹性体的混合物的异戊二烯均聚物或共聚物。该异戊二烯弹性体优选天然橡胶或顺式-1,4 键的量大于 90%、更优选大于 98%(mole%)的合成顺式-1,4 聚异戊二烯。

[0151] 根据另一个具体实施方案,尤其是意欲使用 VP 填料来增强轮胎侧壁、无管轮胎的气密内橡胶(或其他不透空气的元件)时,所述橡胶组合物可以含有至少一种基本饱和的二烯弹性体,尤其是至少一种 EPDM 共聚物或丁基橡胶(可能为氯化或溴化的),这些共聚物可以单独使用或以与前述的高度不饱和的二烯弹性体的混合物而使用,所述高度不饱和的二烯弹性体尤其是 NR 或 IR、BR 或 SBR。

[0152] 意欲使用偶联剂(粘合剂)以在 VP 颗粒表面与这些颗粒要用于的聚合物直接建立足够的连接,从而使后者可以完全实施其增强填料的功能。

[0153] 偶联剂为本领域熟练技术人员所公知且在大量文件中进行了描述。可以使用任何在可用于制备轮胎的二烯橡胶组合物中可以确保在增强无机填料和二烯弹性体之间有效键接的偶联剂,其中所述无机填料例如二氧化硅,其中所述二烯弹性体尤其是多官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0154] 有机硅烷的实例可以提及二-((C₁-C₄) 烷氧基甲硅烷基-(C₁-C₄) 烷基)多硫化物,例如二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,尤其是

式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的、简称为 TESPT 二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的、简称为 TESP 的二-(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。有利的偶联剂的实例还可以提及二-(单 (C_1-C_4) 烷氧基-二 (C_1-C_4) 烷基甲硅烷基丙基)的多硫化物,更尤其是二-单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基的四硫化物或二硫化物。除上述多硫化的烷氧基硅烷外,其他偶联剂的实例可以尤其提及双官能的聚有机硅氧烷或者羟基硅烷多硫化物。

[0155] 偶联剂的量优选小于 10phr,更优选小于 7phr,尤其小于 5phr。

[0156] 当然,以上橡胶组合物还包含通常用于制备轮胎的弹性体组合物中的所有或某些常规添加剂,例如增塑剂或增量油 (extender oil)、颜料、保护剂如抗臭氧蜡,化学抗臭氧剂、抗氧化剂、抗疲劳剂、增强或增塑树脂、亚甲基受体或给体、偶联活化剂、遮盖剂、促加工剂、或者基于硫或者基于硫和 / 或过氧化物和 / 或双马来酰亚胺给体的交联体系,硫化加速剂或硫化活化剂。

[0157] III. 实施方案的实施例

[0158] III-1 测试 1

[0159] 在以下实施方案的实施例中,通过三种不同单体-甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 和填料 A:甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯 (TSPM) 或填料 B:丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯 (TSPA) 的自由基聚合而合成 (Z-) 官能化的交联聚甲基丙烯酸酯的两种填料-然后将其以母料形式加入轮胎的橡胶组合物中,其中所述母料可通过将 VP 填料的胶乳和二烯弹性体 (SBR) 的胶乳进行共沉淀而获得。

[0160] 根据一个特别优选的实施方案,带有 Z 官能团的共聚单体 B (在此为 TSPM 或 TSPA) 的重量比为 20-30%,并且交联共聚单体 C (在此为 EGDMA) 的重量比为 10-30%。

[0161] A. 聚甲基丙烯酸酯纳米颗粒的合成:

[0162] 与除 SDS 溶液 (在固态下鼓泡) 外的所用所有含水溶液预先将不同单体进行氮气鼓泡。反应在配有机械搅拌方式的 1.5l 的反应器中进行。在加入 840ml 水并在搅拌下氮气鼓泡 30 分钟之后,依次加入作为表面活性剂的 50ml 0.9mol/l 的十二烷基硫酸钠水溶液、50ml 1mol/l 的磷酸氢钠和磷酸二氢铵的等摩尔缓冲溶液。向该 pH7 缓冲的、在 350rpm 下搅拌及加热至 60°C 的溶液中按如下顺序加入单体填料:

[0163] 填料 A:48.7g MMA (或重量比为 47.1%),29.1g EGDMA 重量比为 28.1%),然后 25.6g TSPM (重量比 24.8%)。

[0164] 填料 B:48.7g MMA (或重量比为 47.8%),29.1g EGDMA (重量比为 28.6%),然后 24.1g TSPA (重量比为 23.7%)。

[0165] 在剧烈搅拌 (350rpm) 下,然后向所得乳液中加入 45ml 过硫酸钾的水溶液 (0.125mol/l)。然后在 60°C 下搅拌 60 分钟后,将 18ml 氢醌水溶液 (0.5mol/l) 加入聚合介质中。在与弹性体混合以前将反应介质冷却 (通过干法萃取测量的转化率:填料 A:99%;填料 B:94%)。

[0166] 由此得到的官能化的交联聚甲基丙烯酸酯呈包含约 10 重量%固体 (VP) 和水 (约 90%) 的胶乳形式。

[0167] 填料 A 胶乳依据 I-1-A 部分进行表征。图 1 给出的 TEM 照片显示本发明的纳米颗粒 (基本颗粒) 呈纳米珠粒形式,其主要部分的直径为 20-60nm。平均的圆直径等于 34nm (标

准误差 6nm)。

[0168] 在该阶段中,分离并干燥聚甲基丙烯酸酯(填料 A)以通过分析硅的量而评估由单 TSPM 提供的(Z-)官能化的量,其通过如下程序:

[0169] - 第一步,通过煅烧并然后通过碱熔化所得灰烬而将样品溶解于含水介质中;

[0170] - 第二步,通过感应耦合等离子原子发射光谱仪(ICP/AES)对硅进行定量分析。

[0171] 更准确地说,按如下进行操作:将样品在 525℃下煅烧 2 小时。然后在 1150℃(±50℃)下用四硼酸锂(例如每 1g 煅烧的填料为 2g)对所得灰烬进行熔化约 25 分钟。冷却之后,将所得的全部珠粒在 80℃下溶于稀释为 2%的盐酸水中。然后将该溶液转移并在容量瓶中调节。

[0172] 然后通过 ICP/AES 对容量瓶中硅的含量进行分析:将含水溶液经由引导系统转移到氩气等离子中,在此进行脱溶剂、原子化,然后将存在的原子进行激发/离子化的阶段。然后借助单色仪而选择位于 251.611nm 的硅发射线,然后相对于校正曲线而定量,其中所述校正曲线由相应元素的确证的标准溶液而制备(发射线的强度 I 与相应元素的浓度 C 成比例)。

[0173] 结果依据下式以相对于干燥样品(预先在 105℃下干燥 2 小时)的质量%硅而表示:

[0174]

$$\% \text{ Si} = C \cdot V \cdot (100/M)$$

[0175] 其中:

[0176] - C = 以 mg/l 表示的 Si 浓度;

[0177] - V = 以 l 计的容量瓶的体积;

[0178] - M = 以 mg 计的样品重量。

[0179] 由此测得的硅量等于 2.6%(±0.2%),因此基本等于理论量(即 2.8%)。

[0180] 填料 A 纳米颗粒的密度使用氦比重计在粉末上测量,所得值等于 1.25g/cm³。

[0181] B. 制备母料:

[0182] 然后将聚甲基丙烯酸酯胶乳直接加入 SBR 二烯弹性体中以得到如以上 II-2 部分所示的母料。用于母料(如用于最终橡胶组合物)中的聚甲基丙烯酸酯填料的量为 39phr(每一百份弹性体中的重量份)。

[0183] 以本领域熟练技术人员已知的方式在如下条件下制备 SBR 胶乳:聚合温度:5℃;表面活性剂:十二烷基硫酸钠;引发剂:铁 II 盐/氢过氧化物氧化还原体系。转化率为 50-60%左右。由此制备的 SBR 具有如下特性:在 25℃下在甲苯中 0.1g/dl 的固有粘度:3.11;Mooney 粘度(MS)等于 67;Tg(DSC) = -52℃;微结构:苯乙烯 23.6%,丁二烯相:乙烯基 15.0%,反式 70.1%,顺式 14.9%。

[0184] 在制备母料之前,通过称量干燥的萃取物而测定 SBR 胶乳的干燥物质的量。将 SBR 胶乳在水中稀释至其体积的 3 倍,即:

[0185] 填料 A:652ml 的 177.1g/l(115.4g SBR) SBR 胶乳和 1304ml 稀释水。

[0186] 填料 B:408ml 的 195.9g/l(80g SBR) SBR 胶乳和 820ml 稀释水。

[0187] 一旦合成结束,将聚甲基丙烯酸酯填料胶乳冷却至室温,然后将其加入到稀释至比例为填料 39phr 的 SBR 胶乳中,即:

[0188] 填料 A :497ml 的 90.5g/l (45g 填料) 的聚甲基丙烯酸酯填料胶乳,

[0189] 填料 B :368ml 的 84.8g/l (31.2g 填料) 的聚甲基丙烯酸酯填料胶乳。

[0190] 将所得混合物温和地进行均匀化。在 100ml/ 分钟的速率下,然后将混合物加入填料 A :5000ml ;填料 B :在 350rpm 下搅拌的 3500ml 甲醇。将由此得到的沉淀在滤纸上过滤,用水洗涤直至在洗涤水中只有少量泡沫且用硝酸银测试洗涤水为阴性。在减压和氮气下且在 60℃ 下将洗涤的沉淀干燥 3-4 天。由此收集 156g (填料 A) 和 107.7g (填料 B) 的干燥母料。

[0191] C. 制备橡胶组合物:

[0192] 按如下以常规方式制备对比组合物 (HD 二氧化硅填料):首先 (“非制备相”) 将用 37.5phr 的油预先延展的 SBR 弹性体与部分填料加入密闭式混合机中,其起始点槽温约为 90℃。在合适的捏合时间 (约 1 分钟) 之后,加入偶联剂和剩余的填料部分。在 2 分钟之后加入除硫化体系外的其他成分。然后将密闭式混合机填充至 75%。然后进行约 6 分钟的热机械操作,平均刀速为 70rpm,直至得到 135℃ 的落温 (dropping temperature)。

[0193] 第二个和第三个组合物的程序是相同的,此时加入本发明的 VP 填料 (聚甲基丙烯酸酯),不同之处为在开始将预先制备的包含 39phr 的 VP 颗粒的呈母料形式的 VP 填料和二烯弹性体一次性加入;然后逐步加入增量油 (37.5phr TDAE 油)。

[0194] 在热机械捏合操作之后,收集所得的混合物并冷却,然后将硫化体系 (硫和次磺酰胺型的主促进剂) 在 30℃ 下加入密闭式混合机中 (“制备相”),将每种成分混合适当的时间 (5-12 分钟)。

[0195] 然后将由此得到的组合物或者压制为橡胶片 (2-3mm 的厚度) 的形式以测量其机械性能,或者挤出为轮胎的半成品形式,例如胎面。在压力下在 150℃ 下进行硫化 (固化) 40 分钟。

[0196] D. 橡胶组合物的表征:

[0197] 在固化之前及之后按如下所示表征橡胶组合物。

[0198] 拉伸测试:

[0199] 这些测试可以测定固化后的弹性应力和断裂性。除非另有所示,依据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 进行。在第一次伸长时测量以 Mpa 表示的在 100% 伸长 (标记为 M100 的模量), 300% 伸长 (M300) 和 400% 伸长 (M400) 下的真正的割线模量 (即, 计算降至测试件的真正部分)。所有这些拉伸测试在正常温度和湿度 (23±2℃; 50±5% 相对湿度) 条件下进行。

[0200] 流变:

[0201] 在 150℃ 下使用震荡室流变仪 (oscillating-chamber rheometer) 依据 DIN 标准 53529- 部分 3 (1998 年六月) 进行测量。流变扭矩与时间的函数描述了组合物随硫化反应而变硬的进展。依据 DIN 标准 53529- 部分 2 (1983 年三月) 进行测量。测量了在 30-80% 转化率之间计算的约为 1 的转化率常数 K (以分钟⁻¹ 计), 由此可以评估硫化动力学 (K 越高, 动力学越快)。

[0202] 动态性能:

[0203] 在粘度分析计 (Metravib VA4000) 上依据 ASTM 标准 D 5992-96 而测量动态性能 ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\max}$ 。依据标准 ASTM D 1349-99 记录常温 (23℃) 条件和 10Hz 频率下的硫

化组合物样品（厚度为 2mm 且截面为 79mm^2 的圆柱形测试件）对交替单一正弦剪切应力的响应。在峰-峰形变的幅度为 0.1-50%（向外循环）下，然后 50-0.1%（返回循环）下进行扫描。所用结果为复数动态剪切模量 (G^*) 和损耗因子 $\tan \delta$ 。对于返回循环，显示所观测到的最大值 ($\tan(\delta)_{\max}$)，这是在 0.1-50% 形变 (Payne 效应) 的值之间的复数模量的偏差。

[0204] E. 对比橡胶性能测试的结果：

[0205] 该测试的目的是对本发明的纳米颗粒和常规无机填料 (HD 二氧化硅) 的性能进行对比。

[0206] 为此，对依据以上部分 C 而制备的三个组合物进行对比，所述组合物的常规配制品常用于高性能轮胎（称为“绿色轮胎”的低能耗的载客车辆的轮胎）面，其结合了低的滚动阻力和高的耐磨性。经选择用于增强对比组合物的 HD 二氧化硅为以已知方式具有极高增强能力的轮胎级二氧化硅 (Rhodia 的“Zeosil”型“1165MP”-密度约为 2.1g/cm^3)。

[0207] 对于对比组合物，所用二烯弹性体为 SBR，其合成描述于在 III-2 部分，预先由 37.5% TDAE 油进行延展（即每 100phr 的干燥 SBR 为 37.5phr 油）。

[0208] 测试的三种组合物严格相同，不同之处为增强填料的性质：

[0209] - 组合物 C-1 : HD 二氧化硅（对比）；

[0210] - 组合物 C-2 : TSPM- 官能化的 VP（本发明）；

[0211] - 组合物 C-3 : Z- 官能化的 VP (TSPA)。

[0212] 将增强填料的量调节至与填料相同的体积比（相同体积-即每种组合物中的填料约 19%）。聚合物填料的比表面积越小，则加入到组合物 C-2 和 C-3 中的 TESPT 偶联剂的量越低。

[0213] 在组合物 C-2 和 C-3（本发明）中，NAVPO 纳米颗粒约为总的增强填料的 97%（体积比），后者包含少量的碳黑 (2phr)。

[0214] 表 1 和 2 依次显示不同组合物的配制品（表 1- 以 phr 表示的不同产品的量）以及其在 150°C 固化 40 分钟之前和之后的性能（表 2）。

[0215] 表 2 的不同检测结果显示与对比组合物 C-1 相比，由本发明的纳米颗粒增强的组合物 C-2 和 C-3：

[0216] - 在未固化态下，具有改进的硫化动力学（常数 K）；

[0217] - 与对比组合物（当然在固化后不同）相比，密度显著下降约 16%（使用氦比重计测量）；

[0218] - 在固化之后，高形变 (M100、M300、M400) 下的平衡模量值（对本领域熟练技术人员而言，这是高增强水平的表示）等于参比 HD 二氧化硅所给出的值；

[0219] - 最重要的是，如 $\tan(\delta)_{\max}$ 及 G^* 值的极大降低（这被认为是滚动阻力和滚动加热降低的指示）所示，意外地，滞后性得以显著改进。

[0220] III-2 测试 2

[0221] 在下面的制备实施例中，将在 III-1-A（填料 B）段中通过三种不同单体 - 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 和丙烯酸三甲氧基甲基硅烷基丙基酯 (TSPA)- 的自由基聚合而合成的官能化 (Z)- 且交联的聚甲基丙烯酸酯填料以母料形式加入轮胎的橡胶组合物中，其中所述母料通过将 VP 填料胶乳和 NR 胶乳共沉淀而获得。

[0222] A. 母料的制备

[0223] 直接将聚甲基丙烯酸酯胶乳加入天然橡胶中。在母料中聚甲基丙烯酸酯填料的希望含量为 39phr (每一百份弹性体中的重量份)。

[0224] 在制备母料之前通过称量干燥萃取物而测定 NR 胶乳的干物质的量。用水将 NR 胶乳稀释三倍,即,447ml 178.8g/l (80g NR) 的 NR 胶乳和 900ml 稀释水。

[0225] 一旦合成结束,将聚甲基丙烯酸酯填料胶乳 (在 III-1-A 段中合成的填料 B) 冷却至室温,然后将其加入到稀释至 39phr 填料比例的 NR 胶乳中,即 368ml 84.8g/l (31.2g 填料) 的聚甲基丙烯酸酯填料胶乳。将所得混合物温和地进行均化。在 100ml/ 分钟的速率下,然后将混合物加入在 350rpm 下搅拌的 3500ml 甲醇中。通过滤纸将由此得到的沉淀过滤,用水洗涤直至洗涤水中只有少量泡沫且用硝酸银测试洗涤水为阴性。在减压和氮气下且在 60°C 下将洗涤的沉淀干燥 3-4 天。由此收集 110g 干燥母料。

[0226] B. 橡胶的性能测试

[0227] 然后,按前述的测试 1 制备两种 NR 橡胶的组合物 (落温约为 145°C),这两种组合物的不同之处进在于其增强填料的性质如下:

[0228] - 组合物 C-4 (对比):HD 二氧化硅;

[0229] - 组合物 C-5 (本发明):TSPA- 官能化的 VP。

[0230] 作为优选的应用实施例,该橡胶组合物常用于通常基于 NR 橡胶基体的与路面接触系统中的部件 (尤其用于载重车辆),尤其是轮胎,例如轮胎的内部安全承重件、侧面、轮胎的珠区、胎面的衬层以及这些轮胎的胎面保护层、内管、用于无管轮胎的气密内层橡胶、内层增强橡胶和其他用于在瘪胎旅行情况下承重的橡胶。

[0231] 将增强填料的含量调节至相同的填料体积比例 (相同体积 - 即每种组合物中的填料约 17%)。由于聚合物填料的比表面积较小,加入到组合物 C-5 中的 TESPT 偶联剂的量因而显著较低。在本发明的组合物 C-5 中,VP 填料占增强填料的总量的 97% (体积比),后者包含少量的碳黑 (1phr)。

[0232] 表 3 和 4 依次显示不同组合物的配制品 (表 3- 以 phr 表示的不同产品的量) 以及其在 150°C 固化 25 分钟之前和之后的性能 (表 4)。

[0233] 表 4 的不同检测结果显示与对比组合物 C-4 相比,本发明的组合物 C-5:

[0234] - 在未固化态下,具有相近的焦烧安全性 (Ti) 和硫化动力学 (常数 K);

[0235] - 密度显著下降 (约 14%);

[0236] - 在固化之后,在非常高的形变 (见 M600 值) 下的模量值较高,对本领域熟练技术人员而言,这表明由 VP 填料提供的增强水平很高,若该增强水没有超过参比 HD 二氧化硅提供的增强水平的话,则其至少与其相等;

[0237] - 最重要的是,滞后性再次得以显著改进 ($\tan(\delta)_{\max}$ 和 ΔG^* 值至非常显著地降低),这很大程度上证实了前面由合成二烯弹性体 (SBR) 观察到的所有结果。

[0238] 总之,本发明的 VP 纳米颗粒由于其具有与诸如碳黑或 HD 二氧化硅的常规增强填料相比具有显著下降的密度,可以使聚合物组合物的重量显著降低。

[0239] 该目的不仅没有使增强下降 (与常规填料对比),而且可以显著降低滞后性 (与诸如 HD 二氧化硅的常规增强无机填料相比进一步得以改进),其中所述增强与耐磨性或耐裂性同义,其中所述滞后性与滚动阻力或滚动加热同义。

[0240] 最后,必须强调的一个重要的 VP 填料的优点:由于聚合物基体的密度基本等于 VP 填料本身的密度,因此可以增加增强填料的量而不会使所述聚合物基体的密度得以增加。

[0241] 本发明的纳米颗粒可以有利地用作任何类型的聚合物基体的增强填料,不论所述聚合物尤其为热塑性、热固性,或者是弹性体(实例为聚酰胺,聚酯,诸如聚丙烯、聚乙烯、PVC 的聚烯烃,聚碳酸酯,聚丙烯酸类,环氧树脂,聚硅氧烷,聚氨酯或二烯弹性体)。

[0242] 表 1

[0243]

组合物号码	C-1	C-2	C-3
SBR (1)	100	100	100
HD 二氧化硅 (2)	77	—	—
VP 填料 (3)	—	39	—
VP 填料 (8)	—	—	39
偶联剂 (4)	6.2	1.8	1.8
碳黑 (N234)	2	2	2
油 (5)	37.5	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧化剂 (6)	1.9	1.9	1.9
硫	1.5	1.5	1.5
促进剂 (7)	2.5	2.5	2.5

[0244] (1) SBR 弹性体(合成描述于 III-B 部分);

[0245] (2) HD 二氧化硅(Rhodia 的"Zeosil"型"1165MP");

[0246] (3) Z-官能化的 VP(合成如 III-A 部分:填料 A);

[0247] (4) TESPT(Degussa 的"Si69");

[0248] (5) TDAE 增量油(Klaus Dahleke 的"Vivatec 500");

[0249] (6) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对苯二胺(Flexsys 的"Santoflex 6-PPD");

[0250] (7) N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(Flexsys 的"Santocure CBS");

[0251] (8) Z-官能化的 VP(合成如 III-A 部分:填料 B)。

[0252] 表 2

[0253]

组合物号码	C-1	C-2	C-3
<u>固化之前的性能:</u>			
K (min ⁻¹)	0.105	0.151	0.217
密度(g/cm ³)	1.19	1.01	1.02
<u>固化之后的性能:</u>			
M100 (MPa)	3.5	3.5	4.8
M300 (MPa)	11.1	10.6	13.3
M400 (MPa)	17.0	17.0	18.8
ΔG*	5.6	0.8	1.2
tan(δ) _{max}	0.300	0.185	0.187

[0254] [0254] 表 3

[0255]

组合物号码	C-4	C-5
NR(1)	100	100
HD 二氧化硅 (2)	50	—
VP 填料 (3)	—	25.7
碳黑 (N234)	1	1
偶联剂 (4)	4	1.16
ZnO	3	3
硬脂酸	2.5	2.5
抗氧化剂 (5)	1.5	1.5
硫	1.5	1.5
促进剂 (6)	1.8	1.8

[0256] (1) 天然橡胶；

[0257] (2) HD 二氧化硅 (Rhodia 的“Zeosil”型“1165MP”)；

[0258] (3) TSPA- 官能化 NAVP (根据 III-1-A 段而合成, 填料 B)；

[0259] (4) TESPT (Degussa 的“Si69”)；

[0260] (5) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对苯二胺

[0261] (Flexsys 的“Santoflex 6-PPD”)；

[0262] (6) N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺

[0263] (Flexsys 的“Santocure CBS”)。

[0264] 表 4

[0265]

组合物号码	C-4	C-5
<u>固化之前的性能:</u>		
K (min^{-1})	0.327	0.307
密度(g/cm^3)	1.16	1.00
<u>固化之后的性能:</u>		
M100 (MPa)	3.9	4.8
M300 (MPa)	13.2	13.0
M400 (MPa)	19.1	19.9
M600 (MPa)	25.8	28.8
ΔG^*	2.51	1.31
$\tan(\delta)_{\max}$	0.199	0.144

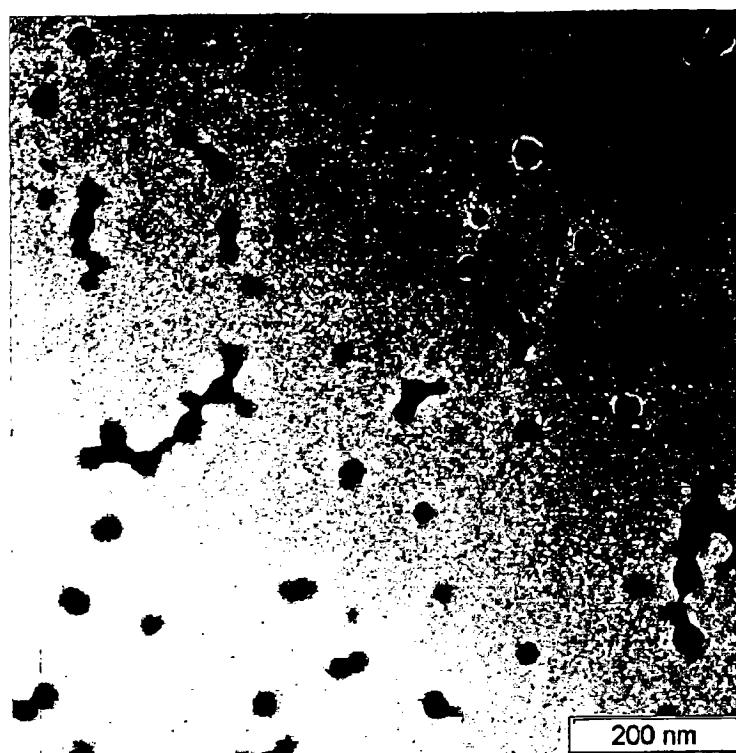


图 1