



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101668802 B

(45) 授权公告日 2014.06.18

(21) 申请号 200880013893.6

(22) 申请日 2008.04.17

(30) 优先权数据

102007020451.7 2007.04.27 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009.10.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/054663 2008.04.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/132061 DE 2008.11.06

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 维尔纳·奥布雷赫特

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 吴贵明 张英

(51) Int. Cl.

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1765979 A, 2006.05.03, 说明书第 11-12 页实施例 1 及表 1.

EP 1245630 A1, 2002.10.02, 说明书第 10 页制备实施例 1 和第 13 页实施例 1.

US 20030092827 A1, 2003.05.15, 实施例 1, 表 1 和 7.

审查员 孙婧

权利要求书3页 说明书19页

(54) 发明名称

生产橡胶混合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及生产橡胶混合物的方法,涉及通过该方法可获得的橡胶混合物,涉及用于生产固化橡胶品的方法,并且还涉及固化作用过程之后的固化橡胶制品,具体是处于轮胎、轮胎的部件、或工业橡胶物品的形式。本发明的一种用于生产橡胶混合物的方法包括将以下组分进行混合:a) 一种或多种橡胶组分, b) 一种或多种含羟基基团的氧化的填充剂, c) 一种或多种含羟基基团的微凝胶体, d) 一种或多种含硫的有机硅化合物, e) 适当时,一种或多种固化剂, f) 适当时,一种或多种橡胶添加剂,其特征在于该含硫有机硅化合物 d) 是以至少两个分开的部分添加的,其中该第一部分包括按重量计该含硫有机硅化合物 d) 的总量的至少 30%。本发明的橡胶混合物适合于生产各种轮胎部件。

1. 一种用于生产橡胶混合物的方法,该方法包括将以下组分进行混合:

- a) 一种或多种橡胶组分,
- b) 一种或多种含羟基基团的氧化的填充剂,
- c) 一种或多种含羟基基团的微凝胶体,
- d) 一种或多种含硫的有机硅化合物,
- e) 适当时,一种或多种固化剂,
- f) 适当时,一种或多种橡胶添加剂,

其特征在于该含硫有机硅化合物 d) 是以至少两个分开的部分添加的,其中第一部分包括按重量计该含硫有机硅化合物 d) 的总量的从 30% 到 80%。

2. 如权利要求 1 所述的方法,该方法包括至少两个混合阶段。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中该有机硅化合物 d) 的添加发生在至少两个不同的混合阶段中。

4. 如权利要求 2 所述的方法,其中该有机硅化合物 d) 的添加发生在至少两个不同的混合阶段中。

5. 如权利要求 1 至 4 中的任一项所述的方法,该方法包括:

(i) 一个第一混合阶段,其中

- 将一种或多种橡胶组分 a),
- 一种或多种含羟基基团的氧化的填充剂 b),
- 一种或多种含羟基基团的微凝胶体 c),
- 一种或多种含硫的有机硅化合物 d),
- 适当时,一种或多种固化剂 e), 以及还有
- 适当时,一种或多种橡胶添加剂 f)

在高于 60°C 的温度下进行混合,其中添加了按重量计该含硫有机硅化合物 d) 的总量的从 30% 到 80%,

(ii) 适当时,将在该第一混合阶段所获得的混合物冷却,

(iii) 一个另外的、具体是第二混合阶段,其中添加了该含硫有机硅化合物的总量的至少一个另外部分以及还有,适当时组分 a)、b)、c)、e)、以及 f) 中的一种或多种并且在高于 60°C 的温度进行混合。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其中在该另外的、具体是第二混合阶段中,添加了全部剩余量的该含硫有机硅化合物 d)。

7. 如权利要求 1 至 4 中的任一项所述的方法,其中,组分 c) 是以至少两个分开的部分添加的。

8. 如在权利要求 2 至 4 中的任一项所述的方法,其中在一个第一混合阶段添加了组分 c) 的总量的一个部分,并且在一个另外的、具体是第二混合阶段进行组分 c) 的总量的至少一个另外部分。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中在该另外的、具体是第二混合阶段添加了全部剩余量的组分 c)。

10. 如在权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中在所提及的这些混合阶段中的混合发生在高于 60°C 的温度。

11. 如在权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中在所提及的这些混合阶段中的混合发生在高于 100°C 的温度。

12. 如在权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中在这些混合阶段之间冷却这些混合物。

13. 如在权利要求 1 至 4 中的任一项所述的方法,其中在一个第一混合阶段中,添加了基于所使用的该含硫有机硅化合物的总量按重量计从 40% 到 70% 的该含硫有机硅化合物 d)。

14. 如权利要求 1 至 4 中的任一项所述的方法,该方法包括:

(i) 一个第一混合阶段,其中

将一种或多种橡胶组分 a),

一种或多种含羟基基团的氧化的填充剂 b),

一种或多种含羟基基团的微凝胶体 c),

一种或多种含硫的有机硅化合物 d),

适当时,一种或多种固化剂 e),以及还有

适当时,一种或多种橡胶添加剂 f)

在高于 60°C 的温度进行混合,其中添加了按重量计该含硫有机硅化合物 d) 的总量的从 30% 到 80%,

(ii) 适当时,将在该第一混合阶段所获得的混合物冷却,

(iii) 一个另外的、具体是第二混合阶段,其中添加了该含硫有机硅化合物的总量的至少一个另外部分,以及还有,适当时组分 a)、b)、c)、e)、以及 f) 中的一种或多种,并在高于 60°C 的温度进行混合,

(iv) 将在步骤 (iii) 中获得的混合物冷却,

(v) 一个另外的、具体是第三混合阶段,其中作为橡胶添加剂 f),添加了一种或多种固化促进剂,以及还有,适当时,一种或多种固化剂 e),并且在优选小于 60°C 的温度下进行混合。

15. 如在权利要求 14 中所述的方法,其中在混合阶段 (i) 中添加了组分 (c) 的一部分并且在混合阶段 (iii) 中添加组分 (c) 的剩余部分。

16. 一种用于生产橡胶混合物的方法,该方法包括将以下组分进行混合:

a) 一种或多种橡胶组分,

b) 一种或多种含羟基基团的氧化的填充剂,

c) 一种或多种含羟基基团的微凝胶体,

d) 一种或多种含硫的有机硅化合物,

e) 适当时,一种或多种固化剂,

f) 适当时,一种或多种橡胶添加剂,

其特征在于以至少两个分开的部分添加了至少两种不同的含硫有机硅化合物,其中第一部分包括按重量计所述含硫有机硅化合物的总量的从 30% 到 80%。

17. 如在权利要求 1 至 16 中的任一项所述的方法可获得的一种橡胶混合物。

18. 一种用于生产固化橡胶制品的方法,该方法包括使如权利要求 17 中所述的橡胶混合物进行固化。

19. 通过固化如在权利 17 中所述的橡胶混合物可获得的一种固化橡胶制品。

20. 如在权利要求 19 中所述的固化橡胶制品,它是处于轮胎、轮胎的部件、或工业橡胶物品的形式。

生产橡胶混合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产包含微凝胶体的橡胶混合物的方法,涉及通过这些方法可获得的橡胶混合物,涉及用于生产固化橡胶制品的方法,并且还涉及固化作用过程之后的固化橡胶制品,具体是处于轮胎、轮胎的部件、或工业橡胶物品的形式。本发明的方法通过顺序地与多种含硫有机硅化合物(即,在多个分开的阶段中)进行反应改进了包括硅石和微凝胶体(特别是基于橡胶的微凝胶体)的未固化以及固化的橡胶混合物的物理以及机械特性。

背景技术

[0002] 已知含硅石的橡胶混合物可以用于产生具有滚动阻力特性、湿滑阻力特性、以及磨损特性的一种良好组合的轮胎面,这些是对汽车轮胎面所要求的特性。如果要实现所希望的多种特性的组合,重要的是获得硅石的良好分散并且在固化过程中将其有效地结合至橡胶基质上。在混合物的生产过程中为了此目的使用含硫的有机硅烷(例如:DE-A-24 47 614;US-A-4,709,065;EP-A-0 501 227;EP-A-99 074;DE-A-3 813 678以及还有EP-A-447 066)。

[0003] 这些专利在生产混合物的过程中与含硫的有机硅烷相结合来使用硅石。在同一个混合步骤中将这些硅烷与硅石添加到该混合物中来使硅石疏水化并在混合物内实现良好的分散。在固化过程中使用含硫有机硅烷还实现了硅石与橡胶基质的良好的结合。

[0004] 这些专利不包括任何关于硅石与微凝胶体的组合或关于相继的硅烷添加的传授内容。

[0005] 在混合的橡胶材料中使用微凝胶体也是已知的并且通过举例在以下专利或申请中进行了说明:EP-A-405 216、EP-A-0 575 851、DE-A-197 01 489、EP-A-1 149 866、EP-A-1 149 867、EP-A-1 152 030、EP-A-1 298 166、EP-A-1 245 630、以及EP-A-1 291 369。

[0006] EP-A-405 216 传授了基于聚氯丁二烯的凝胶的生产 and 用途。EP-A-0 575 851 传授了基于聚丁二烯的凝胶的生产 and 用途,并且EP-A-0 854 171 传授了使用在固化过程中有活性的基团来生产凝胶。根据这些专利的传授内容,凝胶的使用对于实现良好的湿滑阻力/滚动阻力关系是有利的。对这些特性的组合的一个指标是回弹性值在70°C和23°C的差别($\Delta(R_{70}-R_{23})$)。然而,使用这些凝胶所生产的固化橡胶的机械特性并非令人满意。

[0007] 使用硅烷(EP-A-1 063 259/US-A-6,399,706)改进了包含微凝胶体的混合橡胶材料的机械特性。这些混合材料是基于NR并且只包括凝胶、没有任何另外的填充剂。这些混合材料是在一种两阶段过程中生产的。根据该专利的传授内容,添加75phr的凝胶(没有硅石)在70°C和23°C之间的回弹性值上产生了非常高的差别(在第三混合物系列中最大值为43%和45%)。然而,这些固化橡胶的机械特性、并且特别是300%伸长率(δ_{300})与断裂伸长率(ϵ_b)的模量乘积($\delta_{300} \times \epsilon_b$)是不适当的。

[0008] 进一步的改进,特别是固化橡胶的机械特性的改进,表达为乘积 $\delta_{300} \times \epsilon_b$ 是通过

硅石、微凝胶体、以及碳黑在橡胶复合的材料中的组合而成功地实现的 (EP-A-1 401 951/US-A-2003/092827)。对添加 1phr 微凝胶体发现了最好的值 ($\delta_{300} \times \epsilon_b = 5106$)。如果进一步提高微凝胶体的含量,乘积 $\delta_{300} \times \epsilon_b$ 就变得不太令人满意。在硅石的存在下,回弹性值之差 $\Delta (R_{70}-R_{23})$ 的最大值是 30% (混合物系列 A) 和 36% (混合物系列 B)。对于在混合系列 B 中不含硅石的第 8 号复合的材料所观察到的回弹性值的最大差 $\Delta (R_{70}-R_{23})$ 是 38%。

[0009] 根据 EP-A-1 149 866、EP-A-1 149 867、EP-A-1 152 030、EP-A-1298 166、EP-A-1 245 630、EP-A-1 291 369 的传授内容,生产了包括结合了凝胶的硅石的混合橡胶材料。这些专利没有给出与相继添加硅烷有关的传授内容。所提及的这些专利也没有给出关于 300 模量 (δ_{300}) 的任何信息。因此没有可能使用乘积 ($\delta_{300} \times \epsilon_b$) 在由这些专利的传授内容所生产的固化橡胶的机械特性与在专利文献中可得到的其他数据之间作出任何比较。

[0010] 在包含硅石和橡胶凝胶的混合橡胶材料的特性上的进一步的改进要求在固化橡胶制品的特性 (特别是 300% 伸长度和断裂伸长率的模量乘积 ($\delta_{300} \times \epsilon_b$)) 上的改进,而没有任何对于回弹性值之差 $\Delta (R_{70}-R_{23})$ 的损害。

[0011] 现在已经发现这个目的可以使用混合橡胶材料 (特别是基于 SBR 和 BR) 而实现,其中这些材料包括 (作为填充剂) 至少一种含羟基基团的氧化的填充剂,一个具体的例子是硅石,以及橡胶凝胶,当在多个阶段中生产该混合物时,其中含硫有机硅烷的添加被分为在至少两个混合阶段中进行。

发明内容

[0012] 因此本发明提供了一种用于生产橡胶混合物的方法,该方法包括将以下组分进行混合:

- [0013] a) 一种或多种橡胶组分,
- [0014] b) 一种或多种含羟基基团的氧化的填充剂,
- [0015] c) 一种或多种含羟基基团的微凝胶体,
- [0016] d) 一种或多种含硫的有机硅化合物,
- [0017] e) 适当时,一种或多种固化剂,
- [0018] f) 适当时,一种或橡胶添加剂,

[0019] 其特征在于该含硫有机硅化合物是以至少两个单独部分添加的,其中该第一部分包括按重量计该含硫有机硅化合物的总量的至少 30%。

[0020] 橡胶组分 a)

[0021] 本发明的橡胶组分 a) 优选地包括基于二烯类的那些,具体的例子是包含双键并且实际不包括凝胶含量的橡胶,并且 DIN/ISO1629 将其命名为 R 橡胶。这些橡胶在主链中具有双键。优选所使用的橡胶组分的例子是基于以下的组分的那些

[0022] NR:天然橡胶

[0023] SBR:苯乙烯/丁二烯橡胶

[0024] BR:聚丁二烯橡胶

[0025] IR:聚异戊二烯

[0026] SIBR:苯乙烯/异戊二烯橡胶

[0027] NBR:丁腈橡胶

[0028] IIR:丁基橡胶(异丁烯/异戊二烯橡胶)

[0029] HNBR:氢化的丁腈橡胶

[0030] SNBR:苯乙烯/丁二烯/丙烯腈橡胶

[0031] CR:聚氯丁二烯

[0032] XSBR:羧基化的苯乙烯/丁二烯橡胶

[0033] XNBR:羧基化的丁二烯/丙烯腈橡胶

[0034] ENR:环氧化天然橡胶}

[0035] ESBR:环氧化苯乙烯/丁二烯橡胶

[0036] 以及这些组分的混合物。

[0037] 在本发明中,包含双键的橡胶组分还包括 DIN/ISO 1629 称其为 M 橡胶的那些,它们在侧链中沿着饱和主链具有双键。其中有(例如)EPDM。

[0038] 在本发明中优选的橡胶组分是 NR、BR、IR、SBR、IIR、以及 EPDM。

[0039] 特别优选天然橡胶(NR)以及合成的聚异戊二烯(IR),还有苯乙烯/二烯烃橡胶,特别是苯乙烯/二烯橡胶,特别是苯乙烯/丁二烯橡胶,以及还有这些橡胶的混合物。

[0040] 苯乙烯/二烯烃橡胶(特别是丁二烯橡胶)不仅指溶液 SBR 橡胶(缩写为 SSBR)而且还指乳液 SBR 橡胶(缩写为 ESBR)。SSBR 是指在一个溶液过程中生产的橡胶状聚合物,它们是基于乙烯基芳香烃类和共轭的二烯类(H. L. Hsieh, R. P. Quirk, Marcel Dekker Inc. New York, Basle 1996; I. Franta *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, pages 73-74, 92-94; Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie [Methods of organic chemistry]*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, volume E 20, pages 114 to 134; Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, S. 239-364, and also (FR 2 295 972))。适合的乙烯基芳香族单体是苯乙烯、邻、间以及对甲基苯乙烯、工业甲基苯乙烯混合物、对叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯、以及二乙烯基萘。优选苯乙烯。共聚乙烯基芳香烃的含量是优选按重量计从 5% 到 50%,更优选按重量计从 10% 到 40%。适合的二烯烃是 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1-苯基-1,3-丁二烯、以及 1,3-己二烯。给予优选的是 1,3-丁二烯和异戊二烯。共聚的二烯的含量为按重量计从 50% 至 95%,优选按重量计从 60% 至 90%。在共聚的二烯中乙烯基的含量为从 10% 至 90%,并且 1,4-反式双键的含量为从 20% 到 80%,并且 1,4-顺式双键的含量是与全部的乙烯基与 1,4-反式双键互补。SSBR 的乙烯基含量优选是 > 20%。

[0041] 这些聚合的单体和不同的二烯烃构型通常在该聚合物中具有随机的分布。SSBR(A) 的定义还旨在包括具有嵌段型结构的橡胶,这些橡胶被称为集成橡胶(K. -H. Nordsiek, K. -H. Kiepert, *GAKKautschuk Gummi Kunststoffe* 33(1980), no. 4, 251-255)。

[0042] SSBR 不仅旨在表示直链橡胶,还表示支链或端基改性的橡胶。通过举例,此处提及 FR 2 053 786 和 JP-A-56-104 906。所使用的支化剂优选包括四氯化硅和四氯化锡。

[0043] 本发明的橡胶混合物的橡胶组分 a) 具体是通过在一种有机溶剂中阴离子的溶液聚合反应生产的,即通过基于碱金属或碱土金属的催化剂。

[0044] 在溶液中聚合的乙烯基芳香烃 / 二烯烃橡胶有利地具有从 20 到 150 门尼单位的门尼值, 优先地从 30 到 100 门尼单位。具体的说, 具有门尼值大于 80MU 的高分子量 ESBR 等级可以基于 100 重量份的橡胶包括 30 到 100 重量份的油。不含油的 SSBR 橡胶具有由差示热分析 (DSC) 所确定的从 -80°C 到 $+20^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度。

[0045] ESBR 表示在乳液法中生产的基于乙烯基芳香烃、共轭二烯、以及 (适当时) 另外的单体的橡胶状聚合物 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, pp. 247-251)。乙烯基芳香烃类是苯乙烯、对甲基苯乙烯、以及 α -甲基苯乙烯。二烯类具体是丁二烯和异戊二烯。另外的单体具体是丙烯腈。乙烯基芳香烃的含量是按重量计从 10% 到 60%。玻璃化转变温度是从 -50 到 $+20^{\circ}\text{C}$ (通过 DSC 确定), 并且门尼值是从 20 到 150 门尼单位。具体的说, 具有门尼值大于 80MU 的高分子量 ESBR 等级可以基于 100 重量份的橡胶包括 30 到 100 重量份的油。不含油的 SSBR 橡胶具有由差示热分析 (DSC) 所确定的从 -80° 到 $+20^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度。

[0046] 聚丁二烯 (BR) 具体包括两种不同类别的聚丁二烯。第一类具有至少 90% 的 1,4 顺式含量, 并且在基于过渡金属的 Ziegler/Natta 催化剂的帮助下进行生产。优选使用基于 Ti、Ni、Co、以及 Nd 的催化剂体系 (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of organic chemistry], Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, volume E 20, pages 114 to 134; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, pp. 239-364)。这种聚丁二烯的玻璃化转变温度优选是 $\leq -90^{\circ}\text{C}$ (通过 DSC 来确定)。

[0047] 第二类的聚丁二烯是使用 Li 催化剂生产的并且具有 10% 到 80% 的乙烯基含量。这些聚丁二烯橡胶的玻璃化转变温度是在 -90 到 $+20^{\circ}\text{C}$ (通过 DSC 来确定) 的范围内。

[0048] 聚异戊二烯 (IR) 具有至少 70% 的 1,4-顺式含量。所使用的材料不仅仅是合成的 1,4-顺式聚异戊二烯 (IR) 而且还有天然橡胶 (NR)。IR 通过锂催化剂或者在 Ziegler/Natta 催化剂的辅助下合成 (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of organic chemistry], Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, volume E 20, pages 114 to 134; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, pp. 239-364)。优选使用天然橡胶。

[0049] IR 还包括称为 3,4-聚异戊二烯的聚异戊二烯, 具有在 -20 到 $+30^{\circ}\text{C}$ 的范围内的玻璃化转变温度。

[0050] 在本发明中, 橡胶组分优选地是选自下组, 其构成为: 苯乙烯 / 丁二烯橡胶、聚丁二烯、以及聚异戊二烯, 并且这些橡胶还可以是已经使用矿物油进行扩展。

[0051] 通常通过使用相对单位 phr (每百份橡胶 (即组分 a) 的份数) 来说明其他组分对橡胶组分 a) 的比率。每 100 重量份橡胶组分 a) 的通常用量是从 5 到 100 重量份的含羟基集团的氧化的填充剂 b) (对应于从 5 到 100phr), 从 1 到 30phr, 优选从 5 到 25phr 的微凝胶体 c), 从 0.1phr 到 15phr, 优选从 0.2phr 到 10phr 的含硫有机硅化合物 d), 优选双 (三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物或双 (三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物, 从 0.1 到 15phr、优选从 0.1 至 10phr 的固化剂 e), 以及还有从 0.1 到 200phr 的橡胶添加剂 f)。本发明的混合物优选还包括从 1 到 100phr 的量的碳黑。

[0052] 包含羟基基团的氧化的填充剂 b)

[0053] 所使用的包含羟基基团的氧化的填充剂 b) 优选地包括一种含羟基基团的含硅酮的氧化的填充剂, 特别是在表面上具体带有羟基基团的亲水性二氧化硅。

[0054] 硅石 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, "Silica", pp. 635-645) 具体是以热解硅石 (ibid., pp. 635-642) 的形式或沉淀硅石的形式 (ibid. 642-645) 使用, 但是本发明在这里优选沉淀硅石。通过 BET 方法所确定的沉淀硅石的比表面积是从 5 到 1000m²/g, 优选从 20 到 400m²/g。它们是通过用无机酸处理水玻璃获得的, 优选是使用硫酸。适当时, 硅石还可以采取与其他金属氧化物的混合氧化物的形式, 例子是 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、或 Ti 的氧化物。

[0055] 本发明优选使用具有比表面积为从 5 到 1000m²/g、并且更优选为从 20 到 400m²/g 的硅石, 比表面积在每种情况下均是通过 BET 方法确定的。

[0056] 在本发明中包含羟基基团的氧化的填充剂 b) 的优选的用量是从 20 到 150phr, 优选从 30 到 120phr, 基于 100phr (每 100 份橡胶的份数), 并且这里包含羟基基团的氧化的填充剂 b) 基于所使用的填充剂的总量占填充剂的至少 30%, 优选至少 50%。

[0057] 微凝胶体 c)

[0058] 能够在本发明的可固化的组合物中使用的微凝胶体具有在从 -75°C 到 +120°C 的范围内的玻璃化转变温度 (通过 DSC 来确定)。

[0059] 在本发明的可固化的组合物中使用的微凝胶体通常是基于均聚物或共聚物的一种交联的微凝胶体。在本发明中使用的微凝胶体因此通常是交联的均聚物或交联的共聚物。术语均聚物和共聚物对本领域的普通技术人员而言是熟知的并且通过举例在 Vollmert, Polymer Chemistry, Springer 1973 中进行了解释。

[0060] 微凝胶体的玻璃化转变温度普遍比相应的未交联的均聚物或共聚物高出 1°C 到 10°C, 并且在这里大致上该微凝胶体的玻璃化转变温度与交联的程度成比例。弱交联的微凝胶体的玻璃化转变温度仅仅比相应的均聚物或共聚物的玻璃化转变温度高出大约 1°C。高度交联的微凝胶体的玻璃化转变温度可比相应的未交联均聚物或共聚物的玻璃化转变温度高出 10°C。具体可使用以下公式来计算基础性的未交联共聚物的玻璃化转变温度 (参见例如: U. Eisele, Einführung in die Polymerphysik [Introduction to polymer physics], Springer-Verlag) :

[0061] $Tg_{\text{共聚物}} = W_1 * Tg_1 + W_2 * Tg_2 + W_3 * Tg_3 + \dots$

[0062] $Tg_{\text{共聚物}}$: 以°C表示的共聚物的玻璃化转变温度

[0063] W_1 : 均聚物 1 的重量比例

[0064] Tg_1 : 以°C表示的均聚物 1 的玻璃化转变温度

[0065] W_2 : 均聚物 2 的重量比例

[0066] Tg_2 : 以°C表示的均聚物 2 的玻璃化转变温度

[0067] W_3 : 均聚物 3 的重量比例

[0068] Tg_3 : 以°C表示的均聚物 3 的玻璃化转变温度

[0069]

$$\frac{1}{Tg_{\text{共聚物}}} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} + \frac{w_3}{Tg_3} + \dots$$

[0070] $Tg_{\text{共聚物}}$:以 K 表示的共聚物的玻璃化转变温度

[0071] w_1 :均聚物 1 的重量比例

[0072] Tg_1 :以 K 表示的均聚物 1 的玻璃化转变温度

[0073] w_2 :均聚物 2 的重量比例

[0074] Tg_2 :以 K 表示的均聚物 2 的玻璃化转变温度

[0075] w_3 :均聚物 3 的重量比例

[0076] Tg_3 :以 K 表示的均聚物 3 的玻璃化转变温度

[0077] 如果使用相应的均聚物的以下玻璃化转变温度作为起点,在这些计算中得到良好的结果:聚丁二烯:-80°C,聚异戊二烯:-65°C,聚氯丁二烯:-39°C,聚苯乙烯:+100°C,聚丙烯腈:+100°C,聚- α -甲基苯乙烯:+115°C,聚(2-羟乙基甲基丙烯酸酯):+75°C以及聚(2-羟丙基甲基丙烯酸酯):+80°C。另外的玻璃化转变温度已经在 J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, Wiley & Sons 1975 中公布。

[0078] 在本发明的可固化组合物中所使用的微凝胶体在 23°C 的甲苯中有利地具有以下不可溶部分(“凝胶含量”):按重量计至少 70%、优选按重量计至少 80%、并且特别优选按重量计至少 90%。甲苯中的不可溶的这一部分是在 23°C 的温度下在甲苯中测定的。在 23°C 振动下,在此使 250mg 微凝胶体在 25ml 的甲苯中膨胀 24 小时。将不可溶部分分离并将其在 20000rpm 离心后干燥。凝胶含量由干残渣与起始重量的商计算并且用重量百分比来表述。

[0079] 在本发明的可固化的组合物中所使用的微凝胶体在 23°C 的甲苯中通常具有小于 80 的膨胀指数(“SI”),优选小于 60,并且特别是小于 40。微凝胶体的膨胀指数特别优选是在从 1 到 30 的范围内,特别是在从 1 到 20 的范围内。膨胀指数 SI 通过以下公式由在 23°C 在甲苯中膨胀了 24 小时的包含溶剂的微凝胶体的重量(在 20 000rpm 离心后)和干燥微凝胶体的重量来计算:

[0080] $SI = \text{微凝胶体的湿重} / \text{微凝胶体的干重}$ 。

[0081] 为了确定膨胀指数,允许 250mg 的微凝胶体在 25ml 甲苯中在振动下膨胀 24h。凝胶通过离心作用进行分离并对其称重,然后在 70°C 干燥至恒定,并且再次称重。

[0082] 在本发明的可固化的组合物中所使用的微凝胶体的玻璃化转变温度 T_g 优选是在 -90°C 到 +150°C 的范围内,特别优选是在 -80°C 到 +120°C 的范围内。

[0083] 而且所使用的微凝胶体的玻璃化转变的范围(“ ΔT_g ”)是大于 5°C,优选大于 10°C,特别优选大于 20°C。与(例如)通过辐射交联所获得的完全均相微凝胶体相比,具有这种类型的玻璃化转变范围的微凝胶体一般不具有完全的均相的交联。这样的结果是不存在从主相到分散相在模量上的立即改变。结果是暴露于突然的应力并不会导致在主相和分散相之间的断裂现象,并且因此存在对机械特性、膨胀行为、以及皱曲行为的有利的作用。

[0084] 使用了差示扫描热量法(DSC)来确定微凝胶体的玻璃化转变温度(T_g)以及玻璃化转变的范围(ΔT_g)。为了确定 T_g 和 ΔT_g ,进行了两个冷却/加热循环。在第二个热循环中确定了 T_g 和 ΔT_g 。为了这些确定,在来自 Perkin-Elmer 的一个 DSC 样品容器中(标准铝盘)使用所选择的从 10 至 12mg 的微凝胶体。第一个 DSC 循环是通过用液氮首先将样本

冷却到 -100°C 并且然后将其以 $20\text{K}/\text{min}$ 的速率加热到 $+150^{\circ}\text{C}$ 。当其温度达到 $+150^{\circ}\text{C}$ 之后通过迅速冷却样本来开始第二个 DSC 循环。冷却以大约 $320\text{K}/\text{min}$ 的速率发生。在第二个加热循环中,如在第一个循环中那样再次将样本加热到 $+150^{\circ}\text{C}$ 。在第二个循环中的加热速率又是 $20\text{K}/\text{min}$ 。在第二个加热过程的 DSC 曲线上以图解形式确定 T_g 和 ΔT_g 。为此,画出了与 DSC 曲线相接触的两条直线。画出的第一条直线与 DSC 曲线 T_g 以下的部分相接触,画出的第二条直线与以拐角穿过 T_g 的曲线的部分相接触,并且画出的第三条直线是在 DSC 曲线的在 T_g 以上的部分中。这个方法给出了具有两个交点的两条直线。这两个交点中的每一个表征一个特征温度。玻璃化转变温度 T_g 是作为这两个温度的平均数获得,并且玻璃化转变的范围 ΔT_g 是从这两个温度之间的差而获得。

[0085] 在本发明的组合物中存在的微凝胶体原则上是已知的并且可以用一种本身已知的方式来生产(参见,例如 EP-A-0 405 216、EP-A-0 854 171、DE-A 42 20 563、GB-PS 1078400、DE-A-197 01489、DE-A-197 01 488、DE-A-198 34 804、DE-A-198 34 803、DE-A-19834802、EP-A-1063259、DE-A-199 39 865、DE-A-199 42620、DE-A-199 42 614、DE-A-100 21 070、DE-A-100 38 488、DE-A-100 39 749、DE-A-100 52 287、DE-A-100 56 311、以及 DE-A-100 61 174)。

[0086] 在本发明中所使用的微凝胶体具体是基于以下橡胶的交联的橡胶颗粒:

[0087] BR:聚丁二烯,

[0088] ABR:丁二烯/丙烯酸-C1-4-烷基酯共聚物,

[0089] IR:聚异戊二烯,

[0090] SBR:具有的苯乙烯含量从 > 0 到 < 100 重量百分比的任意苯乙烯-丁二烯共聚物,

[0091] X-SBR:羧基化的苯乙烯-丁二烯共聚物,

[0092] FKM:氟橡胶,

[0093] ACM:丙烯酸酯橡胶,

[0094] NBR:具有从 5 至 60 重量百分比的丙烯腈含量(优选从 10 到 50 重量百分比)的聚丁二烯-丙烯腈共聚物,

[0095] X-NBR:羧基化的丁腈橡胶,

[0096] CR:聚氯丁二烯,

[0097] IIR:具有从 0.5 至 10 重量百分比的异戊二烯含量的异丁烯/异戊二烯共聚物,

[0098] HNBR:部分以及完全低氢化的丁腈橡胶,

[0099] EPDM:乙烯-丙烯-二烯共聚物,

[0100] EAM:乙烯/丙烯酸酯共聚物,

[0101] >EVM :乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,

[0102] Q:硅酮橡胶,

[0103] AU:聚酯氨基甲酸酯聚合物,

[0104] EU:聚醚氨基甲酸酯聚合物,

[0105] ENR:环氧化的天然橡胶或其混合物。

[0106] 未交联的微凝胶体起始产物有利地是通过以下方法生产的:

[0107] 1. 使用具有相对高的官能度的单体在乳液中进行交联共聚反应(直接聚合作

用),

[0108] 2. 将未交联的胶乳例如通过用交联剂(例如过氧化二异丙苯)的处理进行交联,

[0109] 3. 将从聚合物的对应溶液中通过乳液聚合反应不可得的聚合物在有机溶剂中进行再分散,并且通过方法2将由此获得的第二胶乳进行交联,

[0110] 4. 使用适合的方法通过方法1到3或通过用适合的单体接枝使所获得的微凝胶体功能化。

[0111] 微凝胶体(B)优选地是可通过方法1或方法2获得的那些。特别优选由方法1在乳液中通过交联共聚反应生产的那些,其中适合的单体在交联聚合反应过程中与功能化的(特别是羟基官能的)单体的进行共聚。

[0112] 当通过乳液聚合反应生产在本发明中所使用的微凝胶体时,所使用的能够自由基聚合的单体的例子是以下这些:丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、异戊二烯、丙烯酸和甲基丙烯酸的酯类、四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯、2-氯丁二烯、2,3-二氯丁二烯、以及还有包含双键的羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、等等;包含的双键的羟基化合物,例如甲基丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟丁酯、胺基官能化的(甲基)丙烯酸酯、丙烯醛、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-烯丙基脒、以及N-烯丙基硫脒;仲氨基(甲基)丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸2-叔丁基氨基乙酯、以及2-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酰胺等等。

[0113] 橡胶凝胶可以在乳液聚合过程中,例如通过共聚反应与交联的多官能化合物直接进行交联,或者可以通过随后的交联来实现,如以下所描述。在乳液聚合过程中的直接交联是优选的,如以上所提及的。优选的相对高官能度的共聚单体或者多官能的共聚单体是具有至少两个、优选2到4个可共聚的C=C双键的化合物,例如二异丙烯基苯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯醚、二乙烯基砜、邻苯二甲酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、N,N'-间-亚苯基马来酰亚胺、2,4-甲代亚苯基双马来酰亚胺、和/或偏苯三酸三烯丙酯。还有可能使用多羟基的,优选二到四氢的C2到C10醇(例如乙二醇、1,2-丙二醇、丁二醇、己二醇、具有从具有2到20、优选2到8个氧乙烯单位的聚乙二醇、新戊二醇、双酚A、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇)的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,与衍生自脂肪族的二和多元醇以及还有马来酸、富马酸、和/或衣康酸的不饱和的聚酯类。

[0114] 例子包括:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、等等。相对高官能度的单体可以单独地或组合地使用。这些单体的数量的比例是基于微凝胶体的总重量按重量计,例如从大约0.01%到10%。

[0115] 在聚合反应过程中直接交联的例子通过举例描述于:EP-A-1664 158、EP-A-1 149 866、EP-A-1 149 867、EP-A-1 298 166、EP-A-1291 369、EP-A-1 245 630之中。

[0116] 在乳液聚合过程中给出橡胶微凝胶体的交联还可以通过持续进行聚合反应过程直至高转化率或者在单体进料过程中通过使用高内转化的聚合反应而发生。另一个可能性存在于在调节剂缺失的情况下进行乳液聚合过程。

[0117] 对于未交联的或弱交联的起始产物在乳液聚合过程后的交联,最好的方法是使用在乳液聚合过程中获得的胶乳。天然橡胶胶乳也可以用这种方式进行交联。

[0118] 适合的交联化学品的例子是有机过氧化物,例如过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化

异丙苯、双(叔丁基过氧异丙基)苯、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基己-3-炔-2,5-二氢过氧化物、过氧化二苯酰、双(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、以及还有多种有机偶氮化合物,例如偶氮二异丁腈、以及偶氮二环己腈,以及还有二巯基和d多巯基化合物,例如二巯基乙烷、1,6-二巯基己烷、1,3,5-三巯基三嗪、以及巯基封端的聚硫橡胶,例如双氯乙基甲醛(bischloroethylformal)与多硫化钠的巯基封端反应的产物。

[0119] 进行后交联过程的理想温度自然地取决于交联剂的反应性,并且可以在从室温到大约 180°C 的温度下进行,如果适当的话是在提高的压力下(与此相关的内容参见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of organic chemistry], 第四版, 14/2 卷, 848 页)。特别优选的交联剂是过氧化物。

[0120] 包含 C=C 双键以产生微凝胶体的橡胶的交联还可以在分散体或乳液中通过使用肼与同时的、部分的或者(适当时)完全的 C=C 双键的氢化一起发生,如在 US 5,302,696 或 US 5,442,009 中所说明的,或者(适当时)通过使用其他的氢化手段(例子是有机金属的氢化物络合物)。

[0121] 适当时,颗粒增大可以通过团聚作用在后交联过程之前、过程中或之后进行。

[0122] 在本发明中所使用的微凝胶体具有通过羟基基团在具体包括颗粒的表面的位置所产生的改性。微凝胶体的羟基基团含量是以羟基数目的形式(量纲为 mg KOH/g 聚合物)通过与乙酸酐进行反应并根据 DIN 53240 用 KOH 对生成物释放的乙酸进行滴定来确定的。微凝胶体的羟基数目优选是从 0.1 至 100、还更优选从 1 到 100mgKOH/g 微凝胶体,并且还更优选从 3 到 70mg KOH/g 微凝胶体,并且还更优选从 5 到 50mg KOH/g 的微凝胶体。

[0123] 将羟基基团引入到本发明中所使用的微凝胶体的一个特别成功的方法是使用包含双键的羟基化合物,例如(甲基)丙烯酸羟烷基酯,如(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丁基酯、以及(甲基)丙烯酸 4-羟丁基酯、等等;聚氧化亚烷基二醇(具有 2 到 23 个氧化烯单位)的单(甲基)丙烯酸酯,例如聚乙二醇、聚丙二醇等等;包含羟基基团的不饱和的酰胺,例如 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺、以及 N,N-双(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺、等等;包含羟基基团的乙烯基芳香族的化合物,例如邻羟基苯乙烯、间羟基苯乙烯、对羟基苯乙烯、邻羟基- α -乙基苯乙烯、间羟基- α -甲基苯乙烯、对羟基- α -甲基苯乙烯、以及对乙烯基苄基乙醇、等等;(甲基)烯丙基乙醇化合物等等。

[0124] 在本申请中的表述“(甲基)丙烯酸酯”总是包括丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类。

[0125] 羟基基团此外还可通过随后的不包含羟基基团的微凝胶体的改性而获得。

[0126] 在本发明中优选的微凝胶体是基于苯乙烯、丁二烯、以及(甲基)丙烯酸氢烷基酯(hydroalkyl(meth)acrylate)(例如 HEMA)的那些,它们与添加的多官能化合物(具体的例子是聚丙烯酸酯,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)进行直接交联。

[0127] 含硫的有机硅化合物 d)

[0128] 含硫的有机硅化合物 d) 总体上始终具有以下结构元素之一:

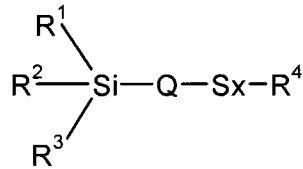
[0129] - 一种有机硅结构元素,特别是一个烷氧基甲硅烷基基团,优选一个三烷氧基甲硅烷基基团,

[0130] - 一种含硫的结构元素,特别是一种硫化物或多硫化物的部分 (moiety) S_x , 其中 x 可以平均是从大约 1 到 10, 优选从 1 到 6,

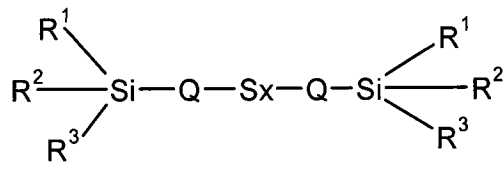
[0131] - 一个二价的“间隔”基团 Q , 该基团将该有机硅结构元素与含硫的结构元素相连接。

[0132] 可以使用的含硫有机硅化合物具体是具有以下基本结构的那些:

[0133]



[0134]



[0135] 其中

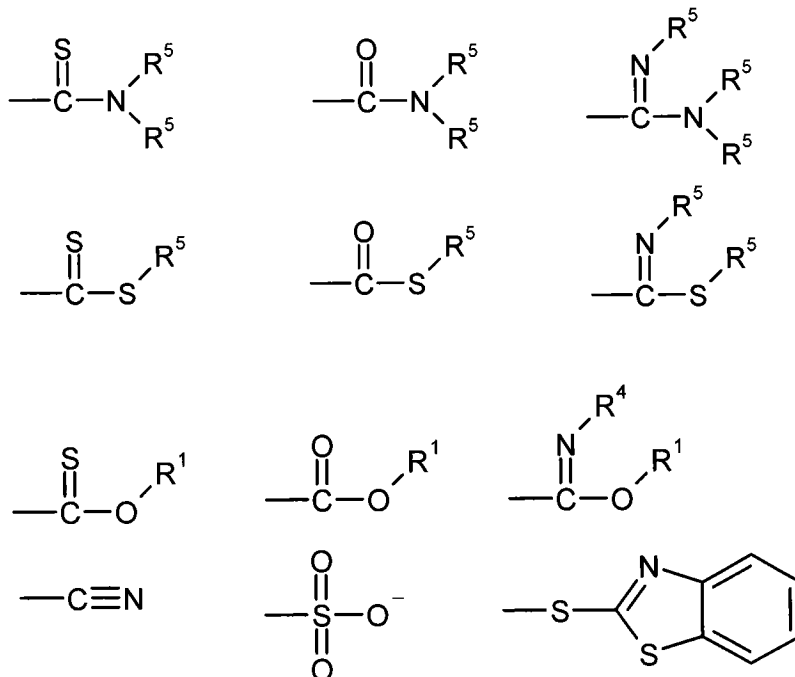
[0136] x 可以平均是从 1 到 10, 优选从 1 到 6,

[0137] R_1 、 R_2 、以及 R_3 是优选地具有 1 到 10 个碳原子的烷氧基基团,

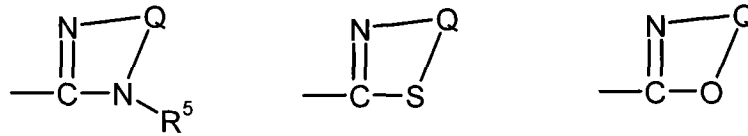
[0138] Q 是一个间隔基团,特别是基于的脂肪族的、杂脂肪族的、芳香族的、或杂芳香族的碳链,这些碳链具有从 1 到 20 个碳原子、优选从 1 到 10 个碳原子,并且具有 1 到 3 个杂原子,例如氧、硫、氮,

[0139] R_4 是氢、烷基、和 / 或具有以下结构的一个部分 (moiety):

[0140]



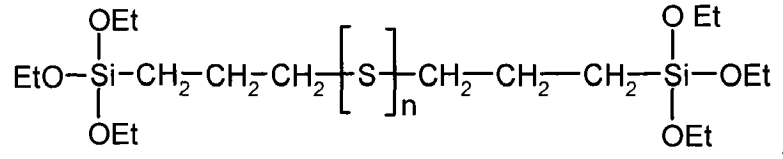
[0141]



[0142] 其中 R5 是一个脂肪族的、杂脂肪族的、脂环族的、芳香族的、或杂芳香族的部分，该部分具有从 1 到 20 个、优选从 1 到 10 个碳原子，并且具有从 1 到 3 个杂原子，例如氧、氮、或硫。

[0143] 优选的含硫的有机硅化合物是具有以下结构式的双（三乙氧基甲硅烷基丙基多硫化烷）(bis(triethoxysilylpropyl polysulfanes))：

[0144]



[0145] 其中 $n = 2$ 到 4。此类产品是可商购的，如自 Degussa 的硅烷 Si 75 ($n = 2$)、以及硅烷 Si 69 ($n = 4$)。

[0146] 所使用的含硫有机硅化合物有利的总量是从 0.2phr 到 12phr。

[0147] 在本发明中有必须的是以至少两个分开的部分来添加含硫的有机硅化合物 d)。分开的是指这些部分的添加按时间先后是分开的。这在实践中的意义对本领域的普通技术人员是清楚的，并没有限定任何最小的按时间先后的间隔。时间先后的间隔是至少大约 1 分钟，并且还要优选至少 20 分钟直至 6 或 8 小时，随橡胶混合物和混合装置而变。优选的是该添加在至少两个不同的混合阶段过程中，在提高的温度下，具体是或高于 60°C 温度发生，在这两个阶段之间具有至少一个冷却步骤。

[0148] 固化剂 e)

[0149] 在本发明中所使用的固化剂具体是硫或硫的供体，例如二硫代吗啉 (DTDM) 或 2-(4-吗啉基二硫代) 苯并噻唑 (MBSS)。所使用的硫和硫供体的量的例子是基于橡胶的总量按重量计从 0.1 到 15 份，优选按重量计从 0.1 至 10 份。

[0150] 橡胶添加剂 f)：

[0151] 在本发明所使用的橡胶添加剂之中具体的是固化促进剂。适合的固化促进剂的例子是巯基苯并噻唑、次磺酰胺、胍、二硫化秋兰姆、二硫代氨基甲酸酯、硫脲、硫代碳酸酯、以及还有二硫代磷酸酯等等 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 23 "Chemicals and Additives", pp. 366-417)。

[0152] 这些固化促进剂有利地不在混合步骤中添加（该混合步骤使用提高的温度并且该步骤的进行是为了包含羟基基团的氧化的填充剂的活化，例如通过含硫的有机硅化合物分别对硅石和微凝胶体的氧化的填充剂进行活化），因为它们将导致混合物过早烧焦。因此它们优选在添加了含硫的有机硅化合物之后优选在 100°C 以下的温度进行结合。

[0153] 所使用的固化促进剂优选的量为基于橡胶的总量按重量计从 0.1 至 15 份，优选为按重量计从 0.1 至 10 份。

[0154] 在本发明中生产的橡胶混合物优选地包括至少一种固化促进剂。该混合物常常包括多种促进剂，适当与活化剂相结合。

[0155] 在本发明中所生产的橡胶混合物优选地包括本身已知的另外的橡胶添加剂。

[0156] 在这些添加剂之中具体还存在另外的填充剂,一个具体的例子是碳黑,其使用在本发明所生产的橡胶混合物中是优选的。

[0157] 在本发明中所生产的碳黑 (E),见“碳”或“碳黑”(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 5 “Carbon Black”, pp. 95-158), 优选地是由气相黑法、炉黑法、灯黑法、以及热解碳黑法所产生的,它们的新 ASTM 命名是 N 110、N 115、N 121、N 125、N 212、N 220、N 231、N 234、N 242、N 293、N 299、S 315、N 326、N 330、N 332、N 339、N 343、N 347、N 351、N 375、N 472、N 539、N 550、N 582、N 630、N 642、N 650、N 660、N 683、N 754、N 762、N 765、N 772、N 774、N 787、N 907、N 908、N 990、N 991S 3 等等 (ASTM D 1765 和 D2516)。在本发明中所使用的碳黑的 BET 表面积优选地是从 5 到 200m²/g。

[0158] 在本发明中优选地使用的碳黑的量是从大约 0 到 120phr, 优选从 1 到 100phr, 还优选从 5 到 80phr。

[0159] 在本发明中包含羟基基团的氧化的填充剂 b) 和碳黑的总量优选地是从 20 到 160phr, 优选从 25 到 140phr。

[0160] 适当时使用的另外的填充剂是:

[0161] - 合成的硅酸盐,例如硅酸铝,碱土金属硅酸盐像硅酸镁或硅酸钙,具有从 20m²/g 至 400m²/g 的 BET 比表面积并且具有从 5nm 至 400nm 的初级粒径

[0162] - 天然硅酸盐,例如高岭土以及其他天然存在的硅石,

[0163] - 金属氧化物,如氧化锌,氧化钙,氧化镁、氧化铝,

[0164] - 金属碳酸盐,例如碳酸钙、碳酸镁、碳酸锌,

[0165] - 金属硫酸盐,例如硫酸钙、硫酸钡,

[0166] - 金属氢氧化物,例如氢氧化铝和氢氧化镁,

[0167] - 玻璃纤维以及玻璃纤维产品(条、股、或玻璃微球),

[0168] - 热塑性塑料(聚酰胺、聚酯、芳族聚酰胺、聚碳酸酯、间同立构的 1,2-聚丁二烯以及反-1,4-聚丁二烯)以及还有纤维素和淀粉,

[0169] 所有这些填充剂均不在组分 b) 的定义之内。

[0170] 另外的橡胶添加剂包括抗氧化剂、抗返原剂、光稳定剂、抗臭氧剂、加工助剂、增塑剂、矿物油、增粘剂、发泡剂、染料、颜料、蜡、树脂、增充剂、有机酸、固化延缓剂、固化活化剂,例如氧化锌、硬脂酸、以及还有硬脂酸锌、金属氧化物类、以及还有另外的填充剂活化剂,例如三乙醇胺、三羟甲基丙烷、聚乙二醇、己三醇、脂肪族三烷氧基硅烷、或橡胶工业中已知的其他添加剂 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 23 “Chemicals and Additives”, pp. 366-417)。

[0171] 橡胶添加剂所使用的量是常规的,并且除其他之外,这取决于所打算的用途。各个橡胶添加剂的常规用量的例子,除了另外的添加剂外(例如特别是碳黑或矿物油)是从 0.1 到 50phr。

[0172] 有利的是在至少两个阶段中生产该混合物,并且在这里优选的是在至少两个混合阶段的第一阶段中,将混合物组分 a)+b)+c) 以及还有 30% 到 80%、优选从 40% 到 60%

的含硫有机硅化合物 d) 添加到该混合物中并且在优选从 80 到 200°C、更优选从 120°C 到 190°C、还有更优选从 130°C 到 180°C 的温度进行热机械处理, 该处理持续从 1 到 15min, 更优选从 2 到 10min, 其中微凝胶体 c) 的总量的全部或部分在第一混合步骤过程中存在于橡胶混合物中。除了所提及的这些组分外, 还特别有可能的是在第一混合步骤中添加另外的橡胶添加剂, 例子是增塑剂、固化活化剂 (例如氧化锌、硬脂酸)、固化剂、例如硫, 抗氧化剂、以及还有一种有机碱 (例如二苯基胍或二邻甲苯基胍), 这些添加剂优选地在固化剂存在时不添加。为了避免烧焦, 有利的是在第一混合步骤中不添加固化促进剂。

[0173] 有利的是在添加剩余量的含硫有机硅化合物和另外的组分之前将在第一混合阶段中所获得的橡胶混合物冷却到 $< 140^{\circ}\text{C}$, 优选 $< 100^{\circ}\text{C}$ 。还有可能在第一和第二混合阶段之间在室温下存储这些混合物。

[0174] 第二混合阶段优选地包括将剩余量的含硫有机硅化合物添加到第一混合阶段中所获得混合物中, 并且包括在优选从 80 到 200°C、更优选从 120°C 到 190°C、还要更优选从 130°C 到 180°C 的温度下的热机械处理, 该处理持续 1 到 15min, 优选从 2 到 10min。除了所提及的组分外, 在第二混合阶段添加另外的橡胶添加剂, 例子是增塑剂、氧化锌、硬脂酸、硫、抗氧化剂以及还有一种有机碱, 例如二苯基胍或二邻甲苯基胍 (如果这在第一混合步骤中没有事先做的话)。为了避免在高温下烧焦, 再次有利的是在第二混合步骤中不添加固化促进剂。

[0175] 有利的是将在第二混合阶段中所获得的橡胶混合物在添加另外的组分和具体是一种或多种固化促进剂之前冷却到 $< 100^{\circ}\text{C}$, 优选 $< 80^{\circ}\text{C}$ 。再一次, 有可能在第二和第三混合阶段之间在室温下存储这些混合物。

[0176] 在第一和第二混合步骤中对橡胶混合物的热机械处理过程中必须要避免混合物的烧焦。为此原因, 热机械处理是在没有会导致混合物烧焦的添加剂的情况下进行。因此添加固化促进剂以及 (适当时) 还有硫供体、封端的双硫醇 (capped bismercaptans)、以及还有硫、以及 (适当时) 氧化锌和硬脂酸必须在第二混合步骤的结束时、在混合物冷却到温度 $< 120^{\circ}\text{C}$ 、优选 $< 100^{\circ}\text{C}$ 、特别优选 $< 80^{\circ}\text{C}$ 之后进行。

[0177] 这些促进剂还可以在一个第三混合阶段中添加, 该阶段在 $< 60^{\circ}\text{C}$ 的温度下 (例如) 在一个轧辊上进行。

[0178] 用于产生混合物的适合的组件本身是已知的并且通过举例包括轧辊、密炼机、或者还有混合挤出机。

[0179] 在本发明中所生产的橡胶混合物优选地在 100 到 250°C、优选 130 到 180°C、(适当时) 在 1 到 100bar 的压力下进行固化。

[0180] 在本发明中所生产的橡胶混合物适合于生产各种轮胎部件, 特别是胎面、下胎面 (subtread)、胎体、胎侧壁、备用轮胎的补强的胎侧壁、顶点 (apex) 混合物等等, 以及还适合于生产工业橡胶零件, 例如减震元件、辊包覆物、输送带包覆物、传动皮带、精纺管纱 (spinning cop)、垫片、高尔夫球芯、鞋底、等等。这些混合物特别适合于生产胎面、氧化的填充剂、胎体、以及氧化的填充剂混合物。在这里的轮胎和轮胎部件还包括 (例如) 夏季轮胎的胎面、冬季轮胎的胎面、以及全天候轮胎的胎面、并且还有汽车轮胎以及卡车轮胎的胎面。

具体实施方式

[0181] 下列实例说明了本发明。

[0182] 实例：

[0183] 橡胶凝胶：

[0184] 本发明使用了一种具有的 $T_g = -15^\circ\text{C}$ 的 SBR 凝胶。这种凝胶在甲苯中具有按重量计 94.8% 的不溶部分。在甲苯中的膨胀指数是 7.35。羟基数目是 32.8mg KOH/g 凝胶。

[0185] 该凝胶通过将一种单体混合物使用披露在标题为“[1] 橡胶凝胶的产生”的 EP 1 298 166 的 [0077] 段中的聚合反应条件进行共聚来生产,该单体混合物的组成列在以下的表中。

[0186]

单体	数量比例 [重量份]
丁二烯	44.5
苯乙烯	46.5
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	1.5
甲基丙烯酸羟基乙酯	7.5

[0187] 在聚合反应过程中所获得的凝胶胶乳如在 EP 1245 630 在段落 [0103] 和 [0104] 中的“产生实例 1:共轭的基于二烯烃的橡胶凝胶 1 的产生”所述进一步进行处理并综合加工。

[0188] 微凝胶体和含硫的有机硅化合物的添加顺序的变化

[0189] 实验 1 是一个对比实例,本质上使用硅石 (80phr) 与碳黑 (5phr) 一起作为填充剂,没有微凝胶体。该硅石用双(三乙氧基甲硅烷基丙基单硫烷) (bis(triethoxysilylpropyl monosulfane)) (来自 Degussa Hüls AG 的 Si 75) 进行活化,并且在第一混合阶段中在此添加了全部量的硅烷。

[0190] 实验 2 是一个对比实例,其中橡胶混合物还包括微凝胶体 (20phr) 以及还有一些碳黑 (5phr)、连同硅石 (80phr)。硅石和微凝胶体用双(三乙氧基甲硅烷基丙基单硫烷) (来自 Degussa Hüls AG 的 Si 75) 进行活化,并且在第一混合阶段中在此添加了全部量的硅烷。

[0191] 实例 6 和实例 7 是不在本发明之中的对比实验,其中在第一混合步骤中只添加了含硫有机硅烷总量的 20%。含硫有机硅烷 (=含硫有机硅化合物 d) 的总量的 80% 在第二混合步骤中添加。

[0192] 这项研究的实验 3、4、以及 5 是本发明的实例,其中在第一混合步骤中添加了含硫有机硅烷总量的 75% (实验 3 和实验 4) 和 50% (实验 5)。在这些实例中在第二混合步骤中添加了剩余量的含硫有机硅烷。在实验 4 的情况中,微凝胶体的添加也推迟到第二混合步骤。

[0193] 第一混合阶段

[0194]

混合材料的编号	1	2	3	4	5	6	7
溶液 SBR ¹⁾	110	110	110	110	110	110	110
聚丁二烯 ²⁾	20	20	20	20	20	20	20
微凝胶体 ³⁾	-	20	20	-	20	20	-
硅石 ⁴⁾	80	80	80	80	80	80	80
矿物油 ⁵⁾	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
氧化锌 ⁶⁾	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸 ⁷⁾	1	1	1	1	1	1	1
TMQ ⁸⁾	1	1	1	1	1	1	1
6 PPD ⁹⁾	1	1	1	1	1	1	1
臭氧蜡 ¹⁰⁾	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Si75 ¹¹⁾	6.4	6.4	4.8	4.8	3.2	1.3	1.3
最高温度[°C]	150	150	150	150	150	150	150
在最高温度的时间[min.]	6	6	6	6	6	6	6
在 23°C 下冷却和存储[h]	24	24	24	24	24	24	24

[0195] 1) 来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 **Buna®** VSL 5025-1HM (用 37.5phr 的矿物油扩展)

[0196] 2) 来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 **Buna®** CB 25 (钕聚丁二烯)

[0197] 3) 微凝胶体

[0198] 4) 来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 Vulkasil S

[0199] 5) Enerthane 1849-1

[0200] 6) 来自 Grillo Zinkoxid GmbH 的 Rotsiegel 锌白

[0201] 7) 来自 Cognis Deutschland GmbH 的 Edenor C 1898-100

[0202] 8) 2,2,4- 四甲基 -1,2- 二氢喹啉, 聚合的 (来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 **Vulkanox®** HS/LG)

[0203] 9) N-1,3- 二甲基丁基 -N' - 苯基 - 对苯二胺 (来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 **Vulkanox®** 4020/LG)

[0204] 10) 来自 RheinChemie GmbH 的 **Antilux®** 654

[0205] 11) 双 (三乙氧基甲硅烷基丙基单硫烷) (来自 Degussa Hüls AG 的 Si 75)

[0206] 第二混合阶段

[0207]

混合材料的编号	1	2	3	4	5	6	7
Mikrogel	-	-	-	20	-	-	20
Si75	-	-	1.6	1.6	3.2	5.1	5.1
最大温度 [°C]	150	150	150	150	150	150	150

在最大温度的时间 [min.]	6	6	6	6	6	6	6
在 23°C 冷却和存储 [h]	24	24	24	24	24	24	24

[0208] 第三混合阶段（辊轧）

[0209]

混合材料的编号	1	2	3	4	5	6	7
碳黑 ¹²⁾	5	5	5	5	5	5	5
硫 ¹³⁾	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
CBS ¹⁴⁾	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG ¹⁵⁾	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
最大温度 [°C]	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50

[0210] 12) 来自 Degussa Hüls AG 的 Corax N 234

[0211] 13) 可溶的硫磺（来自 Solvay Barium Strontium 的 **Chancel®** 90/95° 研磨硫磺）

[0212] 14) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺（来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 **Vulkanox®** CZ/C）

[0213] 15) 二苯胍（来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 **Vulkacit®** D/C）

[0214] 在 10 和 30 秒之后对未固化的橡胶混合物测定了门尼粘度和门尼松弛 (Mooney relaxation)。发现本发明的实验 3 和实验 5 在 10 和 30 秒之后具有比对比实验 1 和对比实验 2 更低的门尼粘度（在 100°C 的每种情况下分别为 ML1+1 和 ML1+4）以及还有更低的门尼松弛值。这意味着在本发明中所生产的混合物具有比对比实验 1 和对比实验 2 更好的可加工性。

[0215] 混合物的测验

[0216]

混合材料的编号	1	2	3	4	5	6	7
ML 1+1 (100°C) [MU]	133.9	116.3	114.6	130	109.7	103.5	114.2
ML 1+4 (100°C) [MU]	98.8	99.4	97.3	110.5	92	89.5	97.2
门尼松弛/10 sec[%]	31.6	30.3	29.3	33.2	28.8	27.7	29.4
门尼松弛/30 sec[%]	24.5	23.3	22.5	27.2	22.2	20.9	23.3

[0217] 在一个 Monsanto MDR 2000E 流变仪的辅助下在 160°C 于一个流变仪中按照 DIN 53529 研究了混合物的固化行为。由此确定了特征性数据值，列如 F_a 、 F_{max} 、 $F_{max} - F_a$ 、 t_{10} 、 t_{50} 、 t_{90} 和 t_{95} 。

[0218] 依照 DIN 53529, 第 3 部分, 这些定义是：

[0219] F_a : 所指示的在最小的交联等温线处的固化仪值

- [0220] F_{\max} :所指示的最大的固化仪值
 [0221] $F_{\max}-F_a$:所指示的固化仪值的最大值和最小值之间的差
 [0222] t_{10} :已经实现了最终转化的 10%处的接合点
 [0223] t_{50} :已经实现的最终转化的 50%处的接合点
 [0224] t_{90} :已经实现了最终转化的 90%处的接合点
 [0225] t_{95} :已经实现了最终转化的 95%处的接合点
 [0226] 固化仪试验
 [0227]

混合材料的编号	1	2	3	4	5	6	7
F_a [dNm]	3.59	4.72	4.66	6.11	4.31	4.26	5.33
F_{\max} [dNm] F_{\max} [dNm]	20.15	18.2	18.36	19.73	17.75	17.77	18.51
$F_{\max} - F_a$ [dNm] $>F_{\max}$ F_a [dNm]	16.56	13.48	13.70	13.62	13.44	13.51	13.18
t_{10} [sec] $>t_{10}$ [sec]	91	118	122	112	126	125	113
t_{50} [sec] $>t_{50}$ [sec]	188	211	213	204	217	211	202
t_{90} [sec] $>t_{90}$ [sec]	685	615	630	665	660	589	578
t_{95} [sec] $>t_{95}$ [sec]	985	878	896	940	935	883	849
$t_{90}-t_{10}$ [sec]	497	404	417	461	443	378	376

[0228] 在本发明的实例 3、4、以及 5 的情况下,添加凝胶和硅烷的作用不包括对固化曲线、固化速率、以及交联程度的显著影响。

[0229] 用于固化橡胶表征所需的试验样本是通过用 120bar 的流体压力在 160°C 对混合物加压固化而获得的。在下表中发现了不同混合材料的加热时间:

[0230]

固化时间							
混合材料的编号	1	2	3	4	5	6	7
温度[°C]	160	160	160	160	160	160	160
时间[min.]	21	21	21	21	21	21	21

[0231] 以下的表收集了实验 3、4、以及 5 的固化特性和本发明的固化特性,以及不是本发明的对比实验 1、2、6、以及 7 的固化特性。

[0232]

固化橡胶特性							
混合材料的编号	1	2	3	4	5	6	7
在 23°C 下的肖氏 A 硬度 DIN 53505	64.9	62.4	62.3	62.7	62.1	61.1	61.3
在 70°C 下的肖氏 A 硬度 DIN 53505	58.5	58	59	60	59	59	61
回弹性, 0°C DIN 53512 [%] [%]	9	9	9	9	9	9	9
回弹性, 23°C DIN 53512 [%] [%]	26	23	23	20	23	24	22
回弹性, 70°C DIN 53512 [%] [%]	58	61	62	62	63	62	62
回弹性, 100°C	66	69	69	69	69	70	69
δ R70-R23	32	38	39	42	40	38	40
压缩变形, 23°C [%]	5.6	5.01	6.01	5.23	5.68	5.59	4.53
压缩变形, 70°C [%]	14.4 2	14.4 1	14.32	14.28	15.23	15.74	14.78
δ_{10} DIN 53504 [MPa]	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
δ_{25} DIN 53504 [MPa]	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9
δ_{50} DIN 53504 [MPa]	1.5	1.4	1.4	1.5	1.4	1.3	1.4
δ_{100} DIN 53504 [MPa]	2.6	2.7	2.8	3	2.8	2.6	2.7
δ_{300} DIN 53504 [MPa]	13.8	16.2	16.4	16.2	16.8	15.4	15.0
拉伸强度, DIN 53504 [MPa]	21.4	20.1	20.4	20.2	20.2	20	19.9
断裂伸长率, DIN 53504 [MPa]	413	355	351	368	344	368	378
$\delta_{300} \times \epsilon_b$	5699	5751	6388	5962	5779	5667	5670
磨损, DIN 53516 [mm ³]	117	116	115	113	115	121	116

[0233]

动态特性/Eplexor 试验* (加热速率: 1 K/min)							
混合材料的编号	1	2	3	4	5	6	7
E' (0°C) / 10 Hz [MPa]	44.09	46.11	47.15	60.96	43.9 8	46.9	55.56
E''(0°C) / 10 Hz [MPa]	15.86	21.04	21.63	31.36	20.0 9	20.97	29.14
tan δ (0°C) / 10 Hz	0.36	0.456	0.459	0.515	0.45 7	0.447	0.525
E' (60°C) / 10 Hz [MPa]	10.57	7.01	7.03	6.73	6.66	7.01	6.28
E''(60°C) / 10 Hz [MPa]	1.15	0.66	0.68	0.59	0.62	0.68	0.56
tan δ (60°C) / 10 Hz	0.109	0.095	0.096	0.088	0.09 3	0.098	0.09
tan δ (0°C) - tan δ (60°C)	0.251	0.361	0.363	0.427	0.36 4	0.349	0.435

[0234] *Eplexor 500N(Gabo-Testanlagen GmbH, Ahlden, Germany)

[0235] 当将本发明中所产生的固化橡胶 3、4、以及 5 与对比产物 1 和 2 进行比较时,发现

它们的乘积 $\delta_{300} \times \varepsilon_b$ 更大或至少一样大,而没有关于回弹性值之间的差 $\Delta (R_{70}-R_{23})$ 的任何损失,并且这意味着在本发明中所生产的固化橡胶具有改进的机械特性,而没有就湿滑阻力 / 滚动阻力关系而言的任何损失。

[0236] 在湿滑阻力 / 滚动阻力关系上的改进由动态测量 (Eplexor 测验) 证实。在固化橡胶 3、4、以及 5 的情况中,所发现的 $\tan \delta (0^\circ\text{C}) - \tan \delta (60^\circ\text{C})$ 的差比在对比实验 1 和 2 的情况中更大。

[0237] 本发明的顺续硅烷化给予固化橡胶一个改进的 300% 伸长度与断裂伸长率的模量乘积 ($\delta_{300} \times \varepsilon_b$), 而没有就回弹性值的差 $\Delta (R_{70}-R_{23})$ 而言的任何损失。